

doi: 10.12029/gc20210613

薛玉山, 刘新伟, 胡西顺, 寸小妮, 杨海涛. 2021. 南秦岭香沟金钨矿白钨矿原位微区分析及方解石 Sm-Nd 同位素定年: 对钨成矿过程的限定[J]. 中国地质, 48(6): 1818-1837.

Xue Yushan, Liu Xinwei, Hu Xishun, Cun Xiaoni, Yang Haitao. 2021. Scheelite geochemical signature and calcite Sm-Nd dating of the Xianggou Au-W deposit in south Qinling orogen, central China: Constraints on the ore-forming process[J]. *Geology in China*, 48(6): 1818-1837 (in Chinese with English abstract).

南秦岭香沟金钨矿白钨矿原位微区分析及方解石 Sm-Nd 同位素定年: 对钨成矿过程的限定

薛玉山, 刘新伟, 胡西顺, 寸小妮, 杨海涛

(西安西北有色地质研究院有限公司, 陕西 西安 710054)

摘要: 陕西省山阳县香沟钨矿是近年来南秦岭地质勘查新发现的钨矿化地段之一。本文开展了白钨矿电子探针、LA-ICP-MS 和共生方解石的 Sm-Nd 同位素测年, 研究结果显示: 香沟白钨矿成矿过程至少可划分为两个阶段, 由早阶段韵律环带白钨矿至晚阶段集合体状白钨矿, 白钨矿经历了多次迁移; 白钨矿具有高 F、含微量 Au 元素的特征, 稀土总量较高($\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ 含量介于 5.44×10^{-6} ~ 382.67×10^{-6} , 平均为 95.48×10^{-6}), 其稀土配分型式为无 MREE 富集的平坦型, 与 Ghaderi 等人划分的白钨矿 II 型稀土配分型式总体类似, 负铕异常, 利用白钨矿 La-Ce-Y 三角图解, 结合地质事实, 判断香沟钨矿属于石英脉型钨矿; 结合共生方解石 Sm-Nd 同位素年龄 195 Ma, 认为南秦岭香沟钨矿是印支末期深部隐伏岩浆-热液活动的结果。

关键词: 金钨矿化; 白钨矿; Sm-Nd 同位素定年; 香沟金矿; 矿产勘查工程; 陕西省

中图分类号: P618.67; P597; P588.12*1 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2021)06-1818-20

Scheelite geochemical signature and calcite Sm-Nd dating of the Xianggou Au-W deposit in south Qinling orogen, central China: Constraints on the ore-forming process

XUE Yushan, LIU Xinwei, HU Xishun, CUN Xiaoni, YANG Haitao

(Xi'an Northwest Research Institute of Nonferrous Metals Co., Ltd., Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract: The Xianggou scheelite deposit, discovered in the Wangjiaping-Longtougou-Xiajiadian gold metallogenic belt in recent years, is another new geology survey progress in south Qinling related to W mineralization. The composition of scheelite was analyzed by LA-ICP-MS, together with Sm-Nd isotope dating of symbiotic calcite, to clarify the origin of Xianggou scheelite. The results show that scheelite exists in three generations, from the early rhythmic zonal scheelite to the late aggregate one, indicating that the scheelite undergone multiple migrations. The scheelites have high F content with low Au content. The total amount of rare earths is high, ranging from 5.44×10^{-6} to 382.67×10^{-6} , with an average of 95.48×10^{-6} . The REE pattern is flat without MREE enrichment, with negative Eu anomaly, similar to the type II REE type classified by Ghaderi et al. (1999). All these data

收稿日期: 2019-03-05; 改回日期: 2020-01-11

基金项目: 西安西北有色地质研究院有限公司科研基金项目(2017J02)资助。

作者简介: 薛玉山, 男, 1987年生, 硕士, 工程师, 地质工程专业, 主要从事固体矿产勘查及评价工作; E-mail: ysxuecugb@126.com。

support that the W mineralization in the Xianggou area might be related to W-bearing quartz vein with genetic links to magmatic hydrothermal activities. The Sm-Nd isotope dating result of the symbiotic calcite (195 Ma) indicates that the deposit was formed in the late Indosinian.

Key words: Au-W mineralization; scheelite; Sm-Nd dating; mineral exploration engineering; Xianggou gold deposit; Shaanxi Province

About the first author: XUE Yushan, male, born in 1987, master, engineer, engaged in geology engineering; E-mail: ysxuecugb@126.com.

Fund support: Supported by Scientific Research fund of Xi'an Northwest Research Institute of Nonferrous Metals Co.,Ltd. (No.2017-J02).

1 引言

陕西省山阳县香沟矿区位于秦岭褶皱系南秦岭印支褶皱带凤县—镇安褶皱束东部,山阳—凤镇断裂南侧。区域上,山阳—凤镇断裂为一条构造—岩浆活动带,在其南侧次级构造带中已发现王家坪金矿(中型)、龙头沟金矿(中型)、香沟金—钨矿、夏家店金矿(大型)、桐树沟金矿(矿点)等(高菊生等,2006;胡西顺等,2015;刘新伟等,2016)。近年来,大量地质勘查之后,在香沟—王家坪—夏家店多金属成矿带中又发现了钨矿化信息,是继镇安东阳钨矿、商洛钨矿(姚肖博等,2018)之后,南秦岭地区钨矿勘查的又一发现,目前已发现香沟金—钨矿、老君沟钨矿点和寺沟钨矿点等,随着地质勘查的推进,这些矿床矿点有望进一步扩大,形成规模。

研究区隶属于陕西省山阳县香沟金矿勘探探矿权范围内。依据化探异常分布特征,该探矿权范围可细分为北矿带和南矿带,北矿带位于王家坪金矿西部,与区域上王家坪金矿、老君沟钨矿点、寺沟钨矿点等,共同构成了香沟—王家坪金钨多金属成矿带。南矿带为龙头沟金矿西延地段。北矿带已圈出金矿体2条、钨矿体2条,其中香沟钨矿体在整个北矿带香沟—老君沟—寺沟钨矿中最具规模,是研究该地区金钨矿化特征的理想地区,同时钨矿成矿机制也是制约下一步地质勘查工作部署的重要因素。

关于研究区内金成矿研究,前人已开展了不少工作(胡西顺等,2015;刘新伟等,2016),但对于区内白钨矿化报道则很少(胡西顺等,2015)。

本文依托陕西省山阳县香沟金矿勘探项目,针对矿区内白钨矿进行了电子探针成分分析,应用原位 LA-ICP-MS 方法测定了白钨矿的稀土元素含量,结合共生方解石 Sm-Nd 同位素定年,判定成矿

物质来源及成矿时代,为香沟—王家坪金钨成矿带成矿机制研究及其矿产勘查方向确定提供依据。

2 区域地质背景

研究区紧邻山阳—凤镇断裂南侧,构造位置十分有利(图1),区内还分布着中村钨矿床、过风楼钨矿床、石头梁钨矿床、夏家店金矿床、苏岭沟金矿床、王家坪金矿床、龙头沟金矿床等,在成因上都沿山阳—凤镇断裂和镇安—板岩断裂及其次级断裂展布。

区域地层除志留系缺失外,自元古宇至石炭系皆有出露。其中,新元古界耀岭河岩组等基底地层可能为整个区域 Au 矿源层之一(梁文艺,1996)。寒武系水沟口组、泥盆系古道岭组、星红铺组和大枫沟组是区域上主要赋矿层位,为一套结晶灰岩、生物碎屑灰岩及石英砂岩、砂质绢云母板岩、炭质板岩岩石组合的沉积岩系。

区域构造线总体呈近东西向展布,伴有北东向与北西向两组次级断裂(图2)。区域性大断裂为山阳—凤镇断裂和镇安—板岩镇断裂。山阳—凤镇断裂带(简称山凤断裂)南北影响宽度数百米至一千余米,其次级断裂馒头山—大坪—银花河断裂和上岔口—东龙头沟断裂为区域内主要导矿构造,主体为逆断层,多期活动,在断裂南侧的泥盆纪地层中已发现有龙头沟金矿床、王家坪金矿床及钨、铜矿等小型矿床矿点。区域性褶皱构造主要有老沟口—桥耳沟倒转背斜、广梅沟—山岔—西沟向斜和纸房沟—瓦店—中村背斜,构造线呈近东西向。其中纸房沟—瓦店—中村背斜贯穿本区,是研究区内主要的褶皱构造。

岩浆岩主要分布于山阳—凤镇断裂两侧,受区域性断裂控制,出露有羊奶沟脑—高坝店构造—酸性岩浆岩带,呈东西向展布。紧邻研究区北部,出

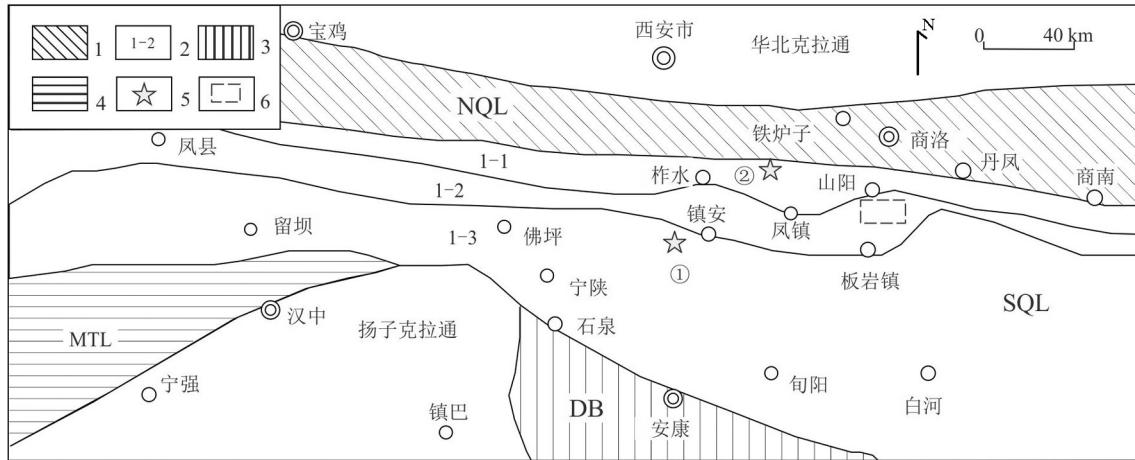


图1 秦岭构造单元及矿区大地构造位置图(据陈衍景, 2010; 徐学义等, 2014简化)

1—北秦岭褶皱带(NQL); 2—中南秦岭褶皱带(SQL); 3—北大巴构造区(DB); 4—摩天岭构造区(MTL); 5—区域钨矿床; 6—工作区; 1-1—礼县—柞水褶皱带; 1-2—凤县—镇安褶皱带; 1-3—留坝—白河褶皱带; ①—镇安东钨矿; ②—商洛杨斜钨矿(带)

Fig.1 Tectonic framework of Qinling orogen(modified from Chen Yanjing, 2010; Xu Xueyi et al., 2014)

1- North Qinling orogen; 2-South Qinling block; 3-Northern Dabashan thrust belt; 4-Motianling Block; 5-W deposits; 6- Study area; 1-1- Lixian-Zhushui fold belt; 1-2-Fengxian-Zhen'an fold belt; 1-3-Liuba-Baihe fold belt; ①-Dongyang W deposit; ②-Yangxie W deposits

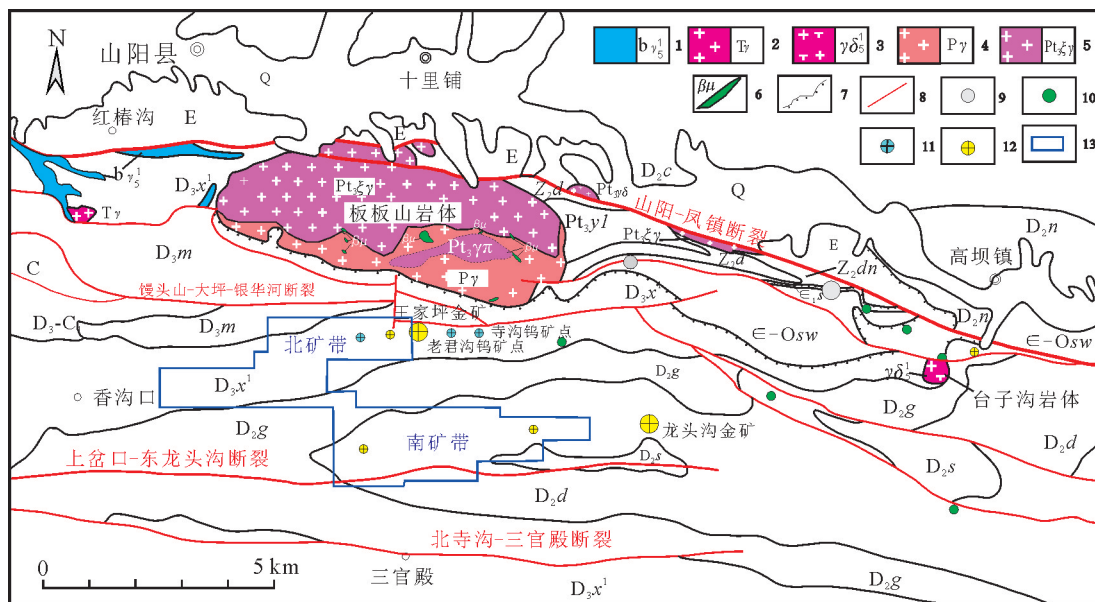


图2 区域地质矿产简图(底图据刘新伟等, 2016修改)

1—侵入角砾岩; 2—三叠纪花岗岩; 3—印支期花岗岩闪长岩; 3—二叠纪花岗岩; 5—新元古代正长花岗岩; 6—辉绿岩脉; 7—不整合地质界线; 8—断层; 9—钒矿床(点); 10—铜矿点; 11—钨矿点; 12—金矿床(点); 13—工作区范围; Q—第四系冲积物; E—古近—新近系砂砾岩; C—石炭系; D₃-C₁—上泥盆统至下石炭统; D₃m—上泥盆统馒头山组; D₃x—上泥盆统星红铺组; D₂g—中泥盆统古道岭组; D₂d—中泥盆统大枫沟组; D₂s—中泥盆统石家沟组; ε-Osw—寒武—奥陶系石瓮子组; ε₁s—寒武系水沟口组; Z₂dn—震旦系灯影组; Z₂d—震旦系陡山沱组; Pt₃yl—新元古界耀岭河岩组

Fig.2 Simplified regional geological map showing distribution of metallic deposit (modified from Liu Xinwei et al., 2016)

1- Breccia(magmatic related); 2- Triassic Granite; 3- Indo-Chinese epoch Granodiorite; 4- Permian Granite; 5- Neo-proterozoic granite; 6- Diabase; 7- Unconformable boundary line; 8- Fault; 9- Vanadium Deposit; 10- Copper Deposit; 11- Tungsten Deposit; 12- Gold Deposit; 13- Working area; Q- Quaternary; E- Tertiary sandy conglomerate; C- Carboniferous system; D₃-C₁- Late Devonian-Early Carboniferous; D₃m- Upper Devonian Mantoushan Formation; D₃x- Upper Devonian Xinghongpu Formation; D₂g- Middle Devonian Gudaolin Formation; D₂d- Middle Devonian Dafenggou Formation; D₂s- Middle Devonian Shijiagou Formation; ε-Osw- Cambrian-Ordovician Shiwengzi Formation; ε₁s- Cambrian Shuigoukou Formation; Z₂dn- Sinian Dengying Fromation; Z₂d- Sinian Doushantuo Fromation; Pt₃yl- Neo-proterozoic Yaolinghe Fromation

露有板板山岩体,该岩体为一复式岩基,上部为二长花岗岩、下部正长花岗岩、底部为辉绿岩,岩体的西南部为岩浆侵位中心(吴发富,2013)。吴发富等(2012)通过SHRIMP 锆石U-Pb法测得正长花岗岩年龄为(730±8.3)Ma,为新元古代花岗岩类。近年来,地质勘查工作在岩体南部新圈出二叠纪碱性花岗岩,其锆石U-Pb年龄281 Ma(徐学义等,2014),表明晚古生代以后本区还有大规模的岩浆活动。

区域上,以王家坪金矿、龙头沟金矿为代表,可分为北部成矿带、南部成矿带两条成矿带。北部成矿带为金钨多金属矿化带,包括王家坪金矿(中型)、香沟勘查区北矿带(本次研究区,钨矿体)及寺沟金钨矿点等,成矿带东西向展布,长约6.5 km,宽>100 m,主要赋矿地层为星红铺组,空间上呈现中部为金矿体,两侧为钨矿体的特征。南部成矿带为单一金矿化带,包括龙头沟金矿(构造蚀变岩型金矿)和研究区南部及宽坪沟金矿,成矿带长约7.5 km,赋矿地层为泥盆系大枫沟组,龙头沟—上岔口断裂构造充当导矿构造。

3 矿床地质特征

3.1 矿区地质

研究区出露地层以泥盆系为主,地层呈东西走向,由老到新依次为石家沟组、大枫沟组、古道岭组、星红铺组下段、馒头山组。其中星红铺组下段

下部(D_{3x}¹⁻¹)是整个北部成矿带的主要赋矿层位,金矿化主要分布在构造角砾岩及其旁侧的蚀变灰岩中,钨矿化主要见于白钨矿化石英方解石脉和构造蚀变岩中。香沟钨矿区即位于星红铺组下段下部(D_{3x}¹⁻¹)和下段上部(D_{3x}¹⁻²)界线之下南侧,其岩性为一套薄层含炭泥砂质灰岩、钙质板岩、铁白云石化灰岩岩石组合。

区内岩浆岩未出露,但发育石英脉、石英碳酸盐脉,勘查区开展的1:1万遥感解译,共解译出环形构造11处,如H₁、H₂、H₄、H₅等,可能与隐伏岩浆活动有关,指示深部可能存在强烈岩浆活动(图3)。

区内褶皱构造主要为纸房沟—瓦房店—中村复式背斜,轴向近东西,脊线沿走向呈鞍状起伏,背斜核部为中泥盆统石家沟组、大枫沟组地层,向外依次为中泥盆统大枫沟组和古道岭组、星红铺组地层。背斜开阔,轴面近直立,两翼地层产状正常,背斜向西倾伏。

区内主要构造线呈东西向展布,主要断裂构造为馒头山—大坪—银花河断裂,其南侧多发育次级断裂构造,如F₂¹-1等(与遥感解译F₄断裂大体对应),断裂呈近东西向展布,主要由张性的构造角砾岩、韧性剪切变形带组成,构造角砾岩带具有膨大收缩,尖灭再现等特征。次级构造的形态控制着金钨矿的形态展布,因此在星红铺组下段下部的次级构造是矿区内重要的找矿标志之一。

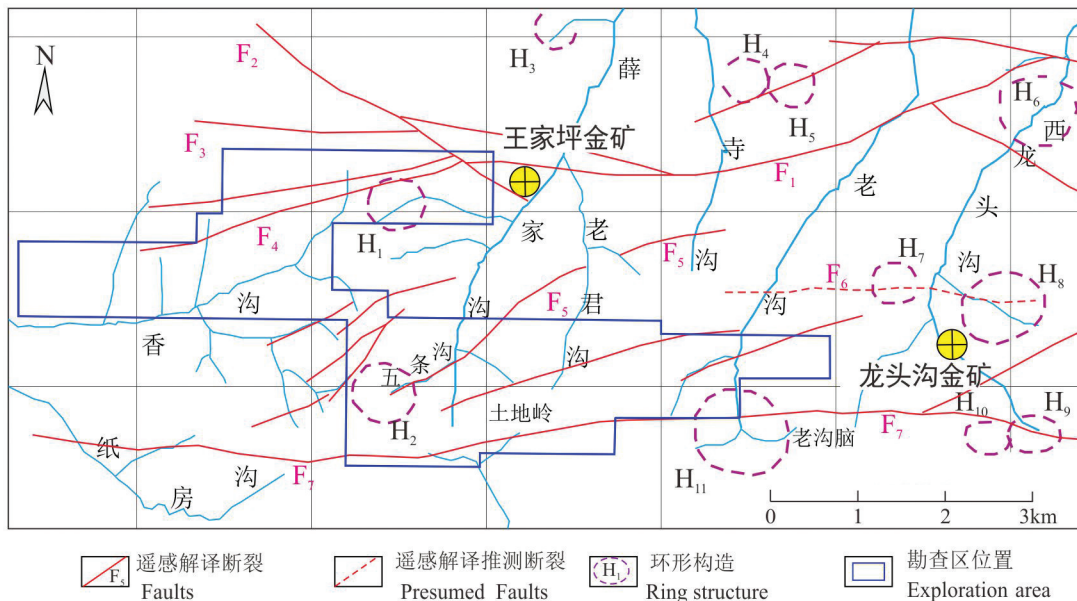


图3 研究区遥感解译简图

Fig.3 Remote sensing interpretation of Xiangou and surrounding areas

研究区内化探异常发育,总体为一套中低温元素组合,以Au为主,Au、As、Ag、Hg组合,异常浓集中心明显。

3.2 矿体和矿石特征

研究区为王家坪金矿西延,区内已圈定金矿体2条、钨矿体2条,其中钨矿长度大于300 m,厚度2~10 m不等。

金矿体多为隐伏矿体,矿体呈透镜状、似层状、树枝状,由近东西向展布的构造角砾岩及其上下盘围岩组成。矿石中金属矿物以黄铁矿、褐铁矿、雌黄、雄黄为主。非金属矿物有方解石、石英、白云石、绢云母、绿泥石等。矿石呈细粒他形—半自形粒状结构、粒状结构、胶状结构、交代残留结构,星点状构造、似层状构造、角砾状构造、脉状构造、块状构造。

钨矿体赋存在馒头山一大坪—银花河断裂下盘的次级近东西向构造中,围岩为星红铺组一段下部碳酸盐岩地层,矿体呈透镜状产出,赋矿地质体为构造角砾岩、石英方解石脉,尤其是石英方解石脉在钻孔和地表发育,是主要的含矿地质体之一。

钨矿体矿物组成:主要非金属矿物为方解石、石英、白云石等,金属矿物为黄铁矿、褐铁矿、雌黄和雄黄等。矿石矿物为白钨矿,其中石英、方解石、黄铁矿与钨矿化的关系密切。矿石呈半自形—自形粒状结构、他形粒状结构、碎裂结构,角砾状构造、脉状构造。

3.3 围岩蚀变与矿化特征

矿区围岩蚀变作用强烈,种类繁多。主要有硅化、碳酸盐化、炭化、雌黄化、黄铁矿化、白钨矿化、辰砂化等,矿化蚀变主要沿构造角砾岩带及其两侧呈带状分布,为一套低温蚀变矿物组合。

矿区内与金矿化相关的蚀变类型主要有:硅化、铁碳酸盐化、雌黄化、雄黄化和炭化,与钨矿化关系紧密的蚀变类型为硅化、碳酸盐化,局部可见辰砂化。

根据野外宏观特征和显微镜矿相学研究,矿区钨矿化主要以白钨矿为特征。矿石中白钨矿呈浅黄色、灰白色,颗粒细小,粒径0.05~0.6 mm,主要以浸染状、细脉状的形式产于方解石细脉中,在紫外线照射下发浅蓝色荧光。与石英、方解石、黄铁矿等共生。显微镜下,可见白钨矿存在两种产状:①细粒集合体状,多见与铁质共生。其主要的赋存形

式为细粒斑点状、面状分布于构造蚀变灰岩中,颗粒细小,干涉色不明显,局部可见于铁质氧化物—褐铁矿共生(图4a、d);②自形结晶颗粒,产于方解石细脉外侧,自形程度高,正高突起,可见明显的一级灰白至一级橙黄干涉色(图4b、c)。

结合阴极发光图像(图5),香沟白钨矿至少可划分为两个阶段,即早阶段岩浆气液结晶阶段和晚期热液改造阶段,早阶段白钨矿与方解石、石英等共生,白钨矿颗粒自形程度高,呈细脉状产出;晚阶段白钨矿发育不同程度溶蚀,呈棉絮状、细粒集合体状,与铁质和炭质共生,在构造角砾岩中多见。

4 样品与实验方法

本文测试样品采集自香沟W-4号和W-1号钨矿体,样品从地表至深部(钻孔)均有涉及。

白钨矿单矿物挑选在廊坊宏信地质勘查服务有限公司进行,在双目镜下挑选白钨矿单矿物样品至纯度大于99%用于白钨矿制靶。

电子探针在国土资源部西北矿产资源监督检测中心(西安地质调查中心实验测试中心)完成。使用仪器为日本电子公司生产的JXA-8230型电子探针,配有高稳定的电子光学系统、真空系统及高精度机械系统,EDAX公司生产的Genesis能谱仪以及波谱仪WDS。元素分析范围5B-92U,电子束流稳定性好于每小时 1.5×10^{-3} ,加速电压25 kV;电流4.5 nA;束斑小于1 μm ;修正方法ZAF;标准样品是美国SPI公司53种矿物。

白钨矿LA-ICP-MS微区分析在西北大学大陆动力学实验室完成,所用仪器为德国Finnigan公司Element等离子体质谱仪和美国New Wave公司UP213型激光剥蚀系统。仪器工作参数如下:激光波长213 nm,激光束斑直径为40 μm ,频率10 Hz,输边能量2 mJ。激光采样过程中首先遮搜激光束进行空白计数12 s,接着对样品上的一个点位进行连续剥蚀43 s,最后停止剥蚀,用氮气吹扫清洗进样系统时继续计数15 s,一个样品的总分析时间约70 s。分析中所使用的标样为目前国内外通用的人工合成的硅酸盐玻璃NIST610,实验过程中每测定6个点或完成一个靶的样品测定就加测1次标样。所有样品元素的含量计算均以w(CaO)作为内标,标样NIST610作为外标。

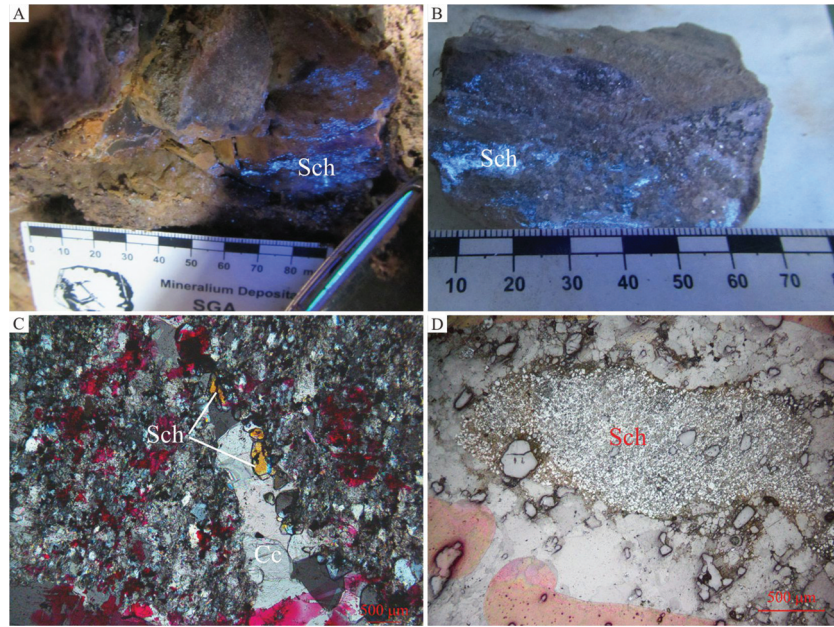


图4 矿区白钨矿矿石结构特征照片

a—白钨矿化构造角砾岩;b—石英方解石脉中白钨矿化;c—方解石脉边缘白钨矿(透射光);d—细粒集合体状白钨矿(反射光);Sch—白钨矿;Cc—方解石

Fig.4 Photographs showing the ore characteristics in the Xianggou Au deposit

a— Scheelite mineralized Breccia;b—Quartz-calcite vein with Scheelite mineralization;c—Scheelite in calcite vein;d—Fine aggregate scheelite under mineralogical microscope;Sch—Scheelite;Cc—Calcite

Sm-Nd 同位素测试在中国地质调查局武汉地质调查中心进行。Sm-Nd 同位素年龄测定,采用李华芹等(1998)所报道的分析流程。Sm、Nd 同位素组成采用热电离质谱仪 Triton 分析,质谱分析中产生的质量分馏采用 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.7219$ 进行幂定律校正,Sm、Nd 含量采用同位素稀释法公式计算得到。整个分析过程用标准 GBW04419 和基准物质 JMC 分别对全流程和仪器进行监控。标准 GBW04419 测定值的平均值分别为 $\text{Sm}=3.042 \times 10^{-6}$, $\text{Nd}=10.15 \times 10^{-6}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.512733 \pm 0.000005$ 。基准物质 JMC 的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.511552 \pm 0.000006$,与其推荐值在误差范围内完全一致。全流程 Nd、Sm 空白分别为 $7 \times 10^{-11}\text{g}$ 和 $3 \times 10^{-10}\text{g}$ 。等时线年龄计算的设定误差: $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}=0.5\%$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.001\%$ 。数据使用 Isoplot(v3.75)软件处理。

5 测试结果

5.1 电子探针分析

电子探针数据表明(表1),白钨矿中含少量 CuO 、 MoO_3 、 MnO 、 FeO 氧化物。利用对白钨矿的电子探针分析结果(数据平均值 $\text{CaO}=20.41$, $\text{WO}_3=$

77.585),按矿物通式中2个阳离子和考虑电价平衡,以 $\text{O}=4$ 为基准计算,求得白钨矿的化学分子式为 $\text{Ca}_{1.06}[\text{W}_{0.97}\text{O}_4]$,与标准白钨矿化学分子式基本一致。

从表2中可以看出,研究区白钨矿的主要成分含量变化范围: WO_3 77.734%~79.47% (平均 77.585%), CaO 20.085%~20.678% (平均 20.411%)。矿物中含微量的 CuO 、 FeO 、 MnO 、 As_2O_5 、 MoO_3 、 F 等。其中白钨矿中 F 含量较高,3件样品中2件检测出 F 含量,平均值为 1.168%,可见成矿流体中有 F 成分的存在。

5.2 原位微区分析

本次共分析了白钨矿测点30个,系统测定48个元素,分析结果见表2~表4。

CL 图像中白钨矿颗粒暗色区域可代表 Mo 元素高值区域(陈思佳等,2015)。本文测试数据的 17-XG-12 样品4号点及 17-XG-10 样3号点为暗色区域,其 Mo 元素含量也较同一样品等同部位高,佐证了这一认识,同时也反映出 Mo 元素在白钨矿中分布不均匀。白钨矿 CL 图像显示,香沟地区白钨矿可能存在3个世代:第一世代表现为继承核心,环带不明显(图5, 17-XG-10);第二世代微弱环带

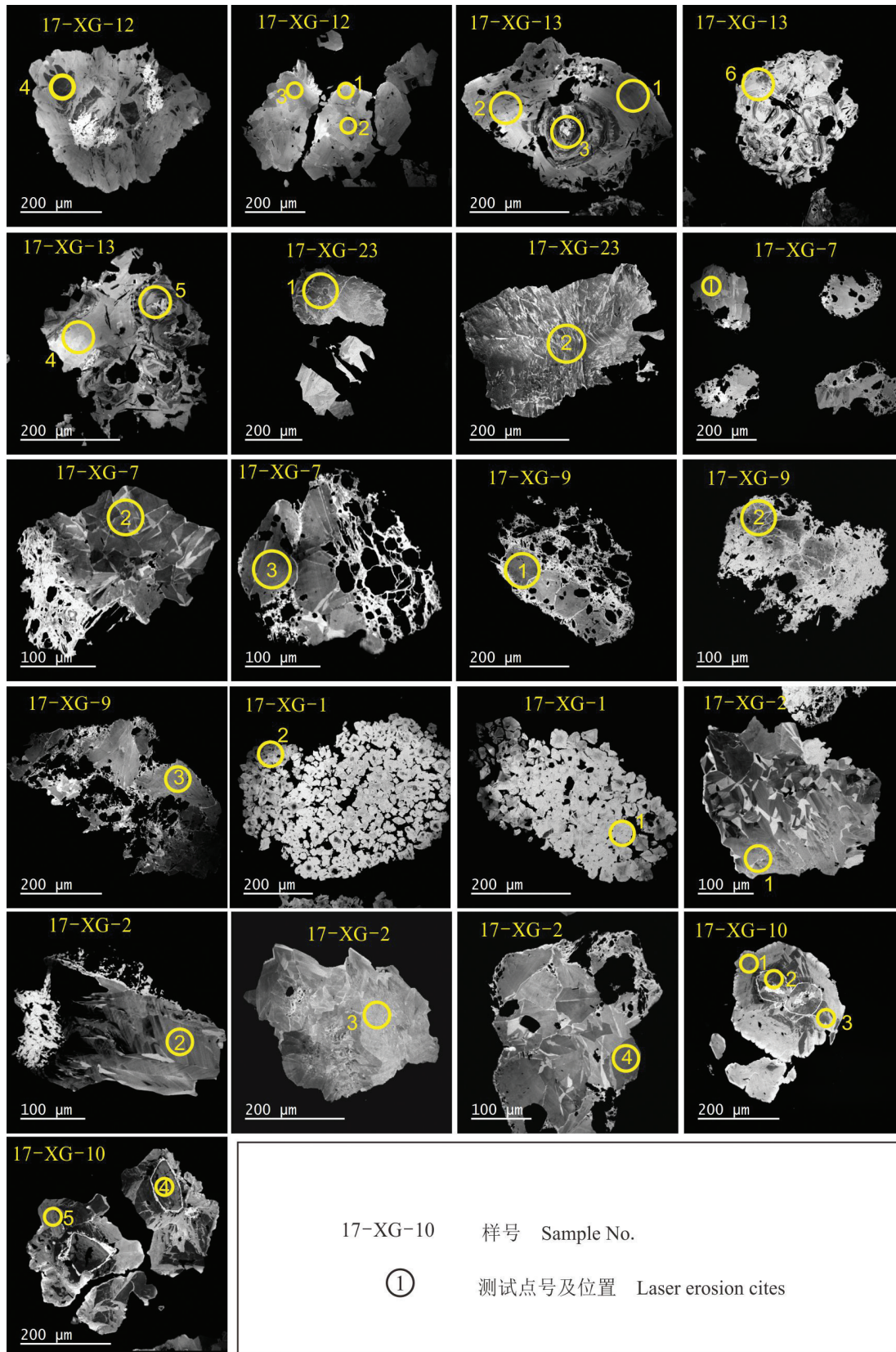


图5 香沟金钨矿白钨矿 CL 图像及测试点位置

Fig.5 Scheelite cathodoluminescence image with laser erosion cites, Xianggou Au-W deposit

表1 香沟白钨矿电子探针分析成果(%)
Table 1 EPMA analyses of scheelite from the Xianggou Au-W deposit

样号	矿物	F	As ₂ O ₅	WO ₃	CuO	FeO
17-XG-1	白钨矿	/	0.043	79.47	/	0.066
17-XG-10	白钨矿	1.201	/	77.552	0.265	/
17-XG-12	白钨矿	1.135	0.003	75.734	0.318	/
样号	矿物	MnO	CaO	MoO ₃	Au ₂ O	Total
17-XG-1	白钨矿	/	20.085	/	/	99.664
17-XG-10	白钨矿	0.069	20.678	0.053	/	99.312
17-XG-12	白钨矿	/	20.47	/	/	97.182

注:测试单位为西安地质调查中心实验测试中心,测试员:周宁超;“/”低于检出限。

白钨矿,第三世代为溶蚀白钨矿,呈溶蚀孔隙及棉絮状(图5,17-XG-7)。其中前两个世代均为结晶阶段,与前文划分白钨矿早阶段对应。总体上,白钨矿环带不明显,表明沉淀环境相对稳定,这也为白钨矿LA-ICP-MS奠定了基础。

白钨矿颗粒LA-ICP-MS分析结果见表2和表3。LA-ICP-MS分析数据中,大于 10×10^{-6} 的元素有Na、Fe、Mn、As、Pb、Ba、Sr、Zr、U,介于 $1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ 的元素为V、Co、Ni、Bi、Au、Ag、Cu、Zn、Mo、Sn、Rb、Hf、Th,其中Na、Sr、Ba、Pb等可与Ca类质同象,Mo元素可与W类质同象(张德会等,2013)。

为对比白钨矿中元素富集变化特征,制作元素蛛网图(图6)。相对于下地壳元素含量,香沟白钨矿中富集As、Au、Cu、Pb、Mo、Sr、Zr和U,Au-As元素与Ca、W元素离子半径相差较大,可能呈包裹体相存在于白钨矿中(Voicu et al.,2000;郑卫军等,2010)。研究区内白钨矿相对富集As-Au的特征,也解释了勘查过程中部分金、砷化探异常中发现钨矿体的事实。

相比于其他矿床,香沟白钨矿中Zr元素含量较高,介于 $14.63 \times 10^{-6} \sim 1163.81 \times 10^{-6}$,平均为 265.05×10^{-6} ,远高于朱溪、寨上等矿床(平均含量一般 $< 10 \times 10^{-6}$;魏宇,2014;刘善宝等,2017)。Zr元素的含量与矿区外围板板山岩体、山阳县池沟燕山期岩浆岩和镇安东阳钨矿成矿岩体(吴发富等,2012;刘茜,2013;吴发富,2013)接近。分析元素相关性(图7),可见Zr元素与REE总量呈明显的线性正相关。虽然Zr⁴⁺可与REE³⁺离子半径接近,具有替代关系,但其高含量的特征可能还与白钨矿颗粒包含微粒含锆矿物有关。

香沟白钨矿中Fe、Mn含量较高,Fe含量为 766.99×10^{-6} ,Mn平均含量为 71.79×10^{-6} 。与显微镜下见第三代表生溶蚀富集的白钨矿中可见褐铁矿等铁质可对应。白钨矿中Au元素平均含量为 2.14×10^{-6} ,As元素平均为 38.93×10^{-6} 。白钨矿中Au元素与W元素呈较明显的负相关关系,矿物中的Au含量较高,则可能与白钨矿形成过程中较高的背景值有关,或者含矿热液穿越过含金矿源层,Au以包裹体等形式包裹于白钨矿中。

微量元素比值,往往可以用于指示成矿物质来源特征。Nb、Ta元素在流体成矿作用中相对稳定,香沟白钨矿Nb/Ta值介于1.73~7.89,与下地壳数值8.3接近(Rudnick et al.,2003),指示成矿物质可能来源于下地壳。此外,闫国强等(2015)认为白钨矿中Zr/Hf、Y/Ho比值在同一样品中的浮动,与流体成矿过程中外来流体混合关系密切,香沟白钨矿Zr/Hf比值47.22~271.36,平均114.79,Y/Ho介于20.86~54.13,平均为34.24,变化幅度较大,同样也指示成矿阶段存在不同程度的外来流体混合。

研究区白钨矿稀土元素测试结果(表2)显示,白钨矿稀土元素总含量($\Sigma\text{REE}+\text{Y}$)介于 $5.44 \times 10^{-6} \sim 382.67 \times 10^{-6}$,平均为 95.48×10^{-6} ,低于大坪金矿($1760 \times 10^{-6} \sim 2004 \times 10^{-6}$,熊德信等,2006)、雪宝顶白钨矿($369 \times 10^{-6} \sim 1302 \times 10^{-6}$,刘琰等,2007)和西澳大利亚太古宙绿岩带型金矿中白钨矿的($\Sigma\text{REE}+\text{Y}$)含量($288 \times 10^{-6} \sim 4377 \times 10^{-6}$,Brugger et al.,2000),与寨上金矿北矿段($25.10 \times 10^{-6} \sim 190.14 \times 10^{-6}$,魏宇,2014)、湘西沃溪金锑钨矿($40.5 \times 10^{-6} \sim 123.6 \times 10^{-6}$)和印度Hutti金矿白钨矿(35×10^{-6} ,Raju et al.,2016)接近。

香沟白钨矿Y含量为 $1.45 \times 10^{-6} \sim 167.48 \times 10^{-6}$,平均 39.12×10^{-6} ,高于朱溪矽卡岩型钨矿($0.07 \times 10^{-6} \sim 12.30 \times 10^{-6}$,刘善宝等,2017),明显低于雪宝顶白钨矿($94.2 \times 10^{-6} \sim 649 \times 10^{-6}$,平均 346×10^{-6} ,刘琰等,2007)、盘古山石英脉型钨矿($2.35 \times 10^{-6} \sim 1221 \times 10^{-6}$,平均 633.18×10^{-6} ,于萍,2012)和滇东南南秧田矽卡岩型和石英脉型多金属矿床中白钨矿(平均 68.98×10^{-6} ,曾志刚等,1998)中Y含量。与湘西渣滓溪金钨矿(平均 24.07×10^{-6})、沃溪金矿(平均 34.63×10^{-6})接近(彭建堂等,2005;彭建堂等,2010)。

δEu 表现为中等程度的负异常,平均值为0.72,与魏宇等(2014)测试的寨上金矿白钨矿集中于

表2 香沟金钨矿区白钨矿稀土元素测试结果(10^{-6})Table 2 REE element compositions (10^{-6}) of scheelite from the Xianggou Au-W deposit

样品号	17-XG-1-01	17-XG-1-02	17-XG-1	17-XG-2-05	17-XG-2-01	17-XG-2-02	17-XG-2-03	17-XG-2-04	17-XG-12	17-XG-7-01	17-XG-7-02	17-XG-7-03
样品名	细粒集合体	细粒集合体	平均值	白钨矿	轻微环带	轻微环带	轻微环带	轻微环带	平均值	白钨矿	白钨矿	白钨矿
La	3.01	5.12	4.07	1.07	6.25	0.12	0.90	3.32	2.33	5.46	3.16	2.95
Ce	7.85	12.00	9.93	11.27	29.50	2.54	8.29	14.74	13.27	21.50	13.87	15.36
Pr	1.13	1.69	1.41	2.35	3.89	1.10	1.53	2.16	2.21	3.44	1.91	2.92
Nd	6.28	9.63	7.96	12.22	16.24	8.94	7.56	10.42	11.08	17.15	9.14	15.98
Sm	1.91	3.85	2.88	3.72	3.06	3.89	1.59	2.50	2.95	5.47	2.05	5.56
Eu	0.55	1.12	0.84	0.98	0.86	1.07	0.35	0.60	0.77	1.45	0.52	1.56
Gd	2.73	4.81	3.77	5.12	4.91	6.25	1.95	2.37	4.12	6.10	2.17	5.20
Tb	0.49	0.89	0.69	0.77	0.71	0.99	0.25	0.34	0.61	1.01	0.33	1.01
Dy	3.16	5.37	4.27	4.58	4.38	6.16	1.64	2.20	3.79	6.21	1.98	6.20
Ho	0.68	1.04	0.86	0.90	0.99	1.25	0.33	0.49	0.79	1.24	0.37	1.22
Er	2.12	2.90	2.51	2.43	2.76	3.51	0.87	1.24	2.16	3.15	1.09	3.49
Tm	0.26	0.35	0.31	0.32	0.36	0.53	0.14	0.18	0.31	0.38	0.16	0.42
Yb	1.86	2.37	2.12	2.30	2.39	3.85	1.11	1.54	2.24	2.18	1.12	3.34
Lu	0.31	0.29	0.30	0.36	0.42	0.57	0.16	0.18	0.34	0.26	0.17	0.46
Y	29.67	27.14	28.41	29.29	38.64	37.33	12.76	12.60	26.12	26.88	11.20	25.68
ΣREE+Y	62.00	78.58	70.29	77.69	115.36	78.09	39.42	54.88	73.09	101.88	49.24	91.35
LREE	20.73	33.41	27.07	31.62	59.80	17.66	20.22	33.74	32.61	54.47	30.65	44.33
HREE	11.60	18.03	14.81	16.78	16.92	23.10	6.44	8.54	14.36	20.53	7.39	21.34
LREE/HREE	1.79	1.85	1.82	1.88	3.53	0.76	3.14	3.95	2.65	2.65	4.15	2.08
La _N /Yb _N	1.16	1.55	1.36	0.33	1.88	0.02	0.58	1.55	0.87	1.80	2.02	0.63
δEu	0.74	0.80	0.77	0.69	0.67	0.66	0.61	0.74	0.67	0.76	0.75	0.87
δCe	1.04	1.00	1.02	1.26	1.43	0.69	1.36	1.31	1.21	1.19	1.36	1.16

样品号	17-XG-9-01	17-XG-9-02	17-XG-9-03	17-XG-9	17-XG-10-01	17-XG-10-02	17-XG-10-03	17-XG-10-04	17-XG-10-05	17-XG-10	17-XG-23-01	17-XG-23-02	17-XG-23
样品名	白钨矿	白钨矿	白钨矿	平均值	外环	核心	内环	核心	核外环	平均值	白钨矿	白钨矿	平均值
La	9.79	5.78	4.23	6.60	2.50	7.50	4.86	1.39	0.77	3.40	1.05	5.55	3.30
Ce	29.55	19.35	19.22	22.71	16.03	34.04	26.50	11.83	8.00	19.28	0.97	9.69	5.33
Pr	4.08	5.09	2.93	4.03	3.01	5.21	4.95	4.63	2.65	4.09	0.11	0.98	0.54
Nd	18.87	34.01	13.20	22.03	16.90	23.58	28.22	48.11	22.40	27.84	0.58	3.96	2.27
Sm	4.55	20.37	2.88	9.27	5.90	5.57	10.12	29.31	11.68	12.52	0.19	0.62	0.41
Eu	0.96	6.14	0.72	2.61	1.38	1.19	2.45	7.71	3.16	3.18	0.05	0.14	0.10
Gd	4.03	27.15	3.24	11.47	6.81	6.20	11.47	37.53	15.95	15.59	0.23	0.69	0.46
Tb	0.57	4.09	0.44	1.70	1.09	0.96	1.71	5.62	2.40	2.35	0.04	0.09	0.07
Dy	3.56	23.08	2.64	9.76	6.48	5.58	10.06	32.89	14.09	13.82	0.29	0.54	0.41
Ho	0.71	4.48	0.51	1.90	1.33	1.17	1.96	6.51	2.78	2.75	0.07	0.13	0.10
Er	2.02	11.44	1.51	4.99	3.51	2.95	4.69	16.14	7.17	6.89	0.17	0.41	0.29
Tm	0.27	1.45	0.22	0.65	0.42	0.32	0.48	1.91	0.80	0.78	0.02	0.07	0.05
Yb	1.96	9.33	1.64	4.31	2.46	1.89	2.60	10.33	4.63	4.38	0.19	0.67	0.43
Lu	0.27	1.18	0.25	0.57	0.28	0.24	0.32	1.28	0.64	0.55	0.02	0.13	0.08
Y	19.24	113.65	16.88	49.92	44.37	34.82	50.95	167.48	87.69	77.06	1.45	6.82	4.14
ΣREE+Y	100.43	286.58	70.52	152.51	112.47	131.22	161.33	382.67	184.81	194.50	5.44	30.49	17.97
LREE	67.80	90.74	43.18	67.24	45.72	77.09	77.10	102.98	48.66	70.31	2.95	20.94	11.94
HREE	13.38	82.19	10.46	35.35	22.39	19.31	33.28	112.21	48.46	47.13	1.04	2.73	1.89
LREE/HREE	5.07	1.10	4.13	3.43	2.04	3.99	2.32	0.92	1.00	2.05	2.82	7.66	5.24
La _N /Yb _N	3.58	0.44	1.85	1.96	0.73	2.85	1.34	0.10	0.12	1.03	3.86	5.93	4.90
δEu	0.67	0.80	0.72	0.73	0.66	0.62	0.69	0.71	0.71	0.68	0.79	0.66	0.73
δCe	1.15	0.81	1.29	1.08	1.24	1.29	1.19	0.71	0.84	1.05	0.56	0.94	0.75

表3 香沟金矿区白钨矿微量元素分析成果(10^{-6})
 Table 3 Trace element compositions (10^{-6}) of scheelite from the Xianggou Au deposit

样号	17-XG-9			17-XG-7			17-XG-1		17-XG-2	
点号	01	02	03	01	02	03	01	02	01	02
Na	93.79	122	68.25	104	61.43	129	57.53	44.58	84.13	91.19
Fe	3969	3291	195	1364	103	343	1573	2599	49.44	37.87
Mn	10.39	58.09	4.33	7.75	4.89	7.64	0.79	3.28	4.46	5.23
V	6.47	17.41	1.03	8.25	0.487	2.99	11.34	7.33	-	-
Co	1.13	0.79	0.34	0.54	-	-	0.48	0.82	-	-
Ni	6.06	2.54	-	2.43	-	0.62	0.86	2.78	-	-
As	144	217	20.16	69.44	5.85	85.64	28.71	34.37	4.36	-
Bi	0.067	0.109	-	0.023	-	-	0.043	0.04	-	-
Ga	4.94	10.56	0.93	5.97	0.284	2.26	7.82	5.54	0.177	0.147
Au	1.14	0.666	0.522	0.693	0.384	0.584	1.74	1.72	0.315	0.342
Ag	18.12	6.98	6.57	9.09	0.319	28.97	5.04	3.9	-	-
Cu	18.97	9.75	6.07	8.86	1.06	5.84	22.82	44.03	-	-
Pb	49.72	4.62	3.44	15.91	1.46	21.61	6.45	12.51	0.046	0.041
Zn	67.1	5.27	2.04	30.97	1.16	10.96	21.74	10.78	-	-
W*	63.22	64.43	62.75	64.43	64.80	64.17	63.83	61.84	64.38	64.80
Mo	3.15	29.72	-	8.2	0.331	1.13	3.34	5.11	17.97	-
Sn	1.57	1.64	0.74	1.58	0.72	0.86	1.63	1.81	0.68	0.65
Ba	65.9	146	12.44	84.38	4.87	35.16	120	73.67	2.14	2.2
Rb	15.19	35.71	2.29	17.96	0.862	7.05	19	13.08	0.178	-
Sr	419	134	202	241	178	261	401.04	600.36	203	191
Nb	1.11	1.84	0.539	1.43	0.396	0.828	2.61	1.07	0.452	0.438
Ta	0.296	0.313	0.22	0.292	0.211	0.246	0.331	0.252	0.22	0.223
Zr	163	477	230	161.7	98.31	212.11	84.4	47.85	335.97	322.24
Hf	1.81	7.42	2.53	2.13	1.32	2.55	0.755	0.585	4.62	3.16
Th	3.89	14.03	2.32	2.34	0.931	11.8	0.711	1.7	0.396	1.52
U	10.3	32.76	11.75	10.35	7.03	11.34	14.42	13	6.38	11.69
La	9.79	5.78	4.23	5.46	3.16	2.95	3.01	5.12	6.25	0.124
Sm	4.55	20.37	2.88	5.47	2.05	5.56	1.91	3.85	3.06	3.89
Zr/Hf	90.06	64.29	90.91	75.92	74.48	83.18	111.79	81.79	72.72	101.97
Nb/Ta	3.75	5.88	2.45	4.90	1.88	3.37	7.89	4.25	2.05	1.96
Rb/Sr	0.036	0.266	0.011	0.075	0.005	0.027	0.047	0.022	0.001	/
Nb/La	0.113	0.318	0.127	0.262	0.125	0.281	0.867	0.209	0.072	3.532
Th/La	0.397	2.427	0.548	0.429	0.295	4.000	0.236	0.332	0.063	12.258
样号	17-XG-2			17-XG-10			17-XG-12			
点号	03	04	05	01	02	03	04	05	01	02
Na	68.67	68.97	111	54.29	137	90.43	147	102	77.04	64.01
Fe	41.71	58.27	223	92.83	191	680	2642	259	814	581
Mn	7.16	4.76	5.09	3.46	23	103	26.23	7.89	1390	254
V	-	0.158	1.21	1.23	3.88	3.29	10.96	0.227	1.43	1.75
Co	-	-	-	-	-	0.48	1.48	-	55.6	13.25
Ni	-	-	-	-	0.44	1.74	5.98	0.59	18.07	4.54
As	4.79	5.46	9.07	6.42	11.99	21.93	62.93	19.78	11.44	8.1
Bi	-	-	-	0.031	-	0.032	0.082	0.028	0.184	0.03
Ga	0.107	0.274	0.578	0.485	1.57	1.24	3.48	0.282	12.27	1.72
Au	0.361	0.384	0.366	2.37	3.23	0.615	1.2	4.02	3.52	0.838
Ag	-	0.601	-	-	-	0.072	0.62	-	1.403	0.649
Cu	-	-	-	0.58	-	2.25	16.78	1.34	3.82	1.83
Pb	0.16	0.561	0.216	11.48	1.75	5.33	4.67	5.89	355.11	99.42
Zn	-	-	1.09	-	0.28	0.52	1.32	0.57	14.55	8.48
W*	64.58	63.04	62.95	52.34	63.00	61.36	60.93	60.03	34.75	53.75
Mo	-	0.114	0.554	1.06	2.62	6.96	53.01	12.01	1.99	0.25
Sn	0.55	0.52	0.64	0.96	0.71	0.76	1.22	0.46	1.26	0.574
Ba	3.16	3.77	7.09	5.57	21.98	19.57	47.96	4.1	245	28.01

续表3

样号	17-XG-2				17-XG-10				17-XG-12	
点号	03	04	05	01	02	03	04	05	01	02
Rb	0.173	0.533	2.31	1.11	3.36	2.25	10.6	0.473	2.77	4.16
Sr	224	193	180	172	316	223	243	236	215	183
Nb	0.385	0.418	0.727	0.52	1.21	1.23	1.4	0.4	0.33	0.46
Ta	0.222	0.23	0.256	0.182	0.258	0.286	0.27	0.205	0.135	0.206
Zr	68	144.17	573.26	224.18	899.78	486.01	789.87	642.53	75.79	178.86
Hf	1.44	1.69	3.36	1.75	7.14	3.21	3.69	3.83	0.517	1.59
Th	0.385	3.15	1.69	6.35	4.51	9.79	5.72	2.5	0.439	0.458
U	6.01	8.29	10.49	28.32	43.32	40.02	113	61.98	6.06	3.15
La	0.898	3.32	1.07	2.50	7.50	4.86	1.39	0.774	1.83	1.24
Sm	1.59	2.50	3.72	5.90	5.57	10.12	29.31	11.68	2.51	0.539
Zr/Hf	47.22	85.31	170.61	128.10	126.02	151.40	214.06	167.76	146.60	112.49
Nb/Ta	1.73	1.82	2.84	2.86	4.69	4.30	5.19	1.95	2.44	2.23
Rb/Sr	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	<0.01	0.01	0.02
Nb/La	0.43	0.13	0.68	0.21	0.16	0.25	1.01	0.52	0.18	0.37
Th/La	0.43	0.95	1.58	2.54	0.60	2.01	4.12	3.23	0.24	0.37

样号	17-XG-12				17-XG-13-01				17-XG-23	
点号	03	04	01	02	03	04	05	06	01	02
Na	62.26	187	55.55	83.44	107	64.28	103	45.07	75.38	73.19
Fe	277	64.7	713	1129	535	245	321	541	40.32	36.43
Mn	151	2.29	1.52	50.59	1.46	1.34	4.96	0.846	3.68	4.43
V	0.67	-	3.02	7.04	6.66	2.08	3.22	1.1	0.143	0.074
Co	9.41	-	0.404	0.614	0.62	0.228	0.254	0.36	0.184	-
Ni	1.01	-	1.15	1.7	1.11	0.43	0.43	0.81	-	-
As	4.69	3.32	36.49	69.12	42.72	16.7	25.62	37.09	1.67	4.8
Bi	0.037	-	0.015	0.092	0.034	-	0.017	0.028	0.006	-
Ga	0.738	-	2.22	4.41	3.69	1.31	1.98	0.733	0.204	0.165
Au	0.536	-	1.6	1.49	2.61	0.802	1.13	3.7	0.4	0.429
Ag	0.109	0.084	0.378	0.828	0.385	0.121	0.101	0.316	-	-
Cu	1.13	-	1.73	5.09	2.39	0.85	1.21	2.18	0.177	-
Pb	61.05	4.77	1.678	4.13	1.689	1.098	1.107	2.89	0.215	0.451
Zn	2.88	0.38	2.69	5.71	5.08	1.85	2.43	3.71	-	-
W*	54.42	63.20	52.28	51.10	60.48	59.16	59.26	59.68	56.31	62.20
Mo	0.17	3.43	0.38	0.34	0.66	0.2	1.26	1.17	0.122	0.154
Sn	0.551	0.568	1.94	2.67	1.39	0.754	1.04	0.884	0.422	0.465
Ba	16.76	1.54	34.13	59.44	49.65	20.1	30.83	8.37	4.44	4.11
Rb	0.701	0.102	5.95	16.06	13.59	4.32	7.37	2.34	0.265	0.146
Sr	222	171	407	724	454	279	306	352	507	578
Nb	0.6	0.42	0.87	1.45	1.12	0.45	0.6	0.7	0.367	0.424
Ta	0.206	0.229	0.229	0.263	0.276	0.213	0.243	0.25	0.201	0.234
Zr	301.82	1163.81	90.04	127.15	324.64	256.66	414.48	163.01	14.63	43.96
Hf	2.7	8.48	0.807	0.943	2.3	1.54	2.6	1.18	0.1	0.162
Th	0.386	0.235	0.757	2.49	1.71	0.363	1.62	0.859	0.091	3.25
U	4.06	7.05	2.6	3.11	0.827	1.16	2.26	1.46	3.46	12.89
La	2.16	0.191	2.92	11.50	5.56	0.367	0.700	3.33	1.05	5.55
Sm	0.467	0.622	0.676	1.27	1.37	0.911	2.25	1.23	0.187	0.624
Zr/Hf	111.79	137.24	111.57	134.84	141.15	166.66	159.42	138.14	146.30	271.36
Nb/Ta	2.91	1.83	3.80	5.51	4.06	2.11	2.47	2.80	1.83	1.81
Rb/Sr	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	<0.01	<0.01
Nb/La	0.28	2.20	0.30	0.13	0.20	1.23	0.86	0.21	0.35	0.08
Th/La	0.18	1.23	0.26	0.22	0.31	0.99	2.31	0.26	0.09	0.59

注:①带*的元素单位为%,“-”表示低于检测限;②稀土元素数据处理使用Geokit(路远发,2004)和Petrographer软件综合处理与制图。

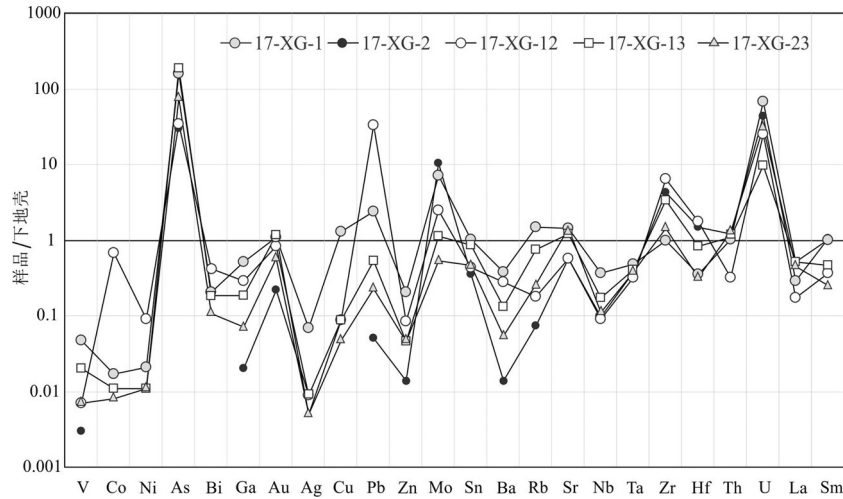


图6 香沟金钨矿微量元素蛛网图(下地壳数据来自Rudnick et al.,2003)

Fig.6 Trace elements spider diagram of scheelite from the Xianggou Au-W deposit (Standardized data from Rudnick et al.,2003)

0.75~1 接近,略高于雪宝顶白钨矿($\delta\text{Eu}=0.44\sim 0.51$, 刘琰等,2007),这明显有别于其他地区的白钨矿,如大坪白钨矿 $\delta\text{Eu}(1.23\sim 1.57)$,沃溪白钨矿的 $\delta\text{Eu}(0.92\sim 1.75)$ 及西澳大利亚太古宙绿岩带型金矿中白钨矿的 δEu 值。香沟白钨矿 δEu 的中等程度的负异常和 δCe 的弱负异常-弱正异常波动,指示成矿环境为还原-弱氧化状态。由稀土元素配分模式图(图8)可见,香沟钨矿总体为 LREE 较富集, MREE、HREE 较亏损状态, LREE/HREE 介于 0.14~7.80, 平均为 2.68。对应 Ghaderi et al. (1999) 划分出的 II 型(无 MREE 富集的平坦型), 样品 17-XG-9 和 17-XG-10 两件样为 I 型。

白钨矿中整体相对富集 LREE、弱富集 MREE 和

亏损 HREE, 是流体不断演化和白钨矿等石榴石类型矿物不断晶出的结果, 该类现象可用样品 17-XG-13 环带状白钨矿不同部位分布形式来解释。由图 6 可见, 3~6 号点主要为白钨矿近核环带及核部, 而 1~2 号点为环带外侧点, 配分模式显示, 早期结晶出的白钨矿更加富集 HREE, 而后主要富集 LREE, 该特征在样品 17-XG-10 中也可以得到印证。

5.3 Sm-Nd 同位素定年

本文选择香沟钨矿体中与白钨矿共生方解石作为测试对象, 共测定试样 5 件(表 4), 由 Sm-Nd 测试数据可见, 白钨矿成矿时代为 $(195\pm 65)\text{Ma}$ (图 9), 属早侏罗世, 初始 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.511764\pm 0.000067$, $\epsilon_{\text{Nd}}(195\text{ Ma})=-12.1$ 。

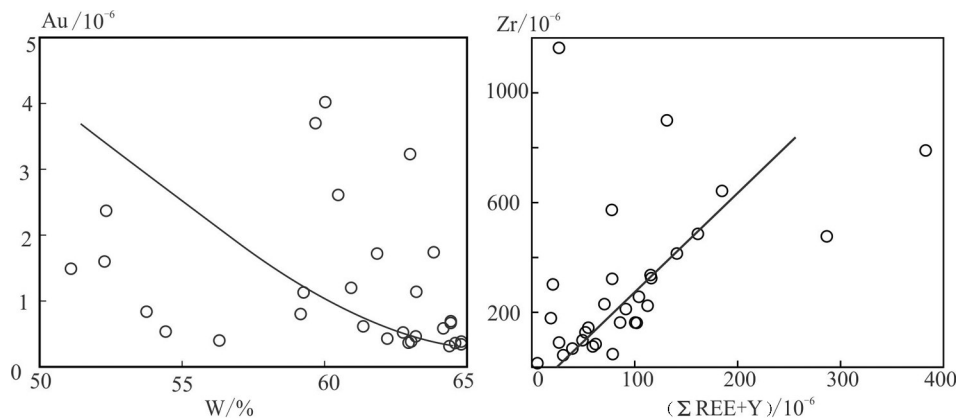


图7 香沟白钨矿 W-Au 和 $(\Sigma\text{REE}+\text{Y})-\text{Zr}$ 散点图

Fig. 7 Au-W and $\Sigma\text{REE}+\text{Y}-\text{Zr}$ scatter diagram of scheelite from Xianggou Au deposit

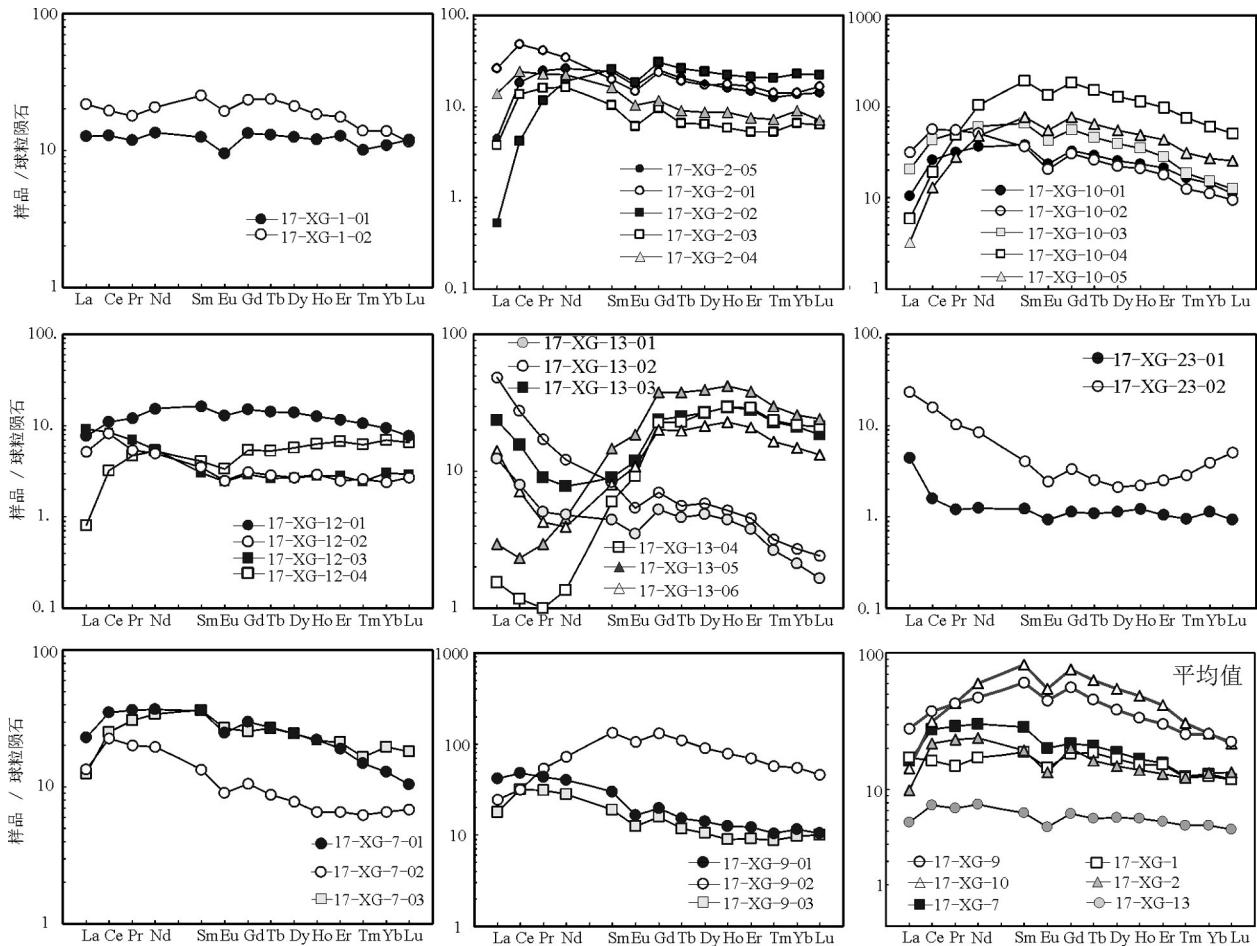


图8 香沟白钨矿稀土元素配分图解(球粒陨石标准化数据 Sun et al.,1989)

Fig.8 Scheelite chondrite-normalized REE patterns(standardized data from Sun et al.,1989)

6 讨论

6.1 成矿物质来源

白钨矿电子探针数据显示,香沟白钨矿中富氟(F平均值为1.168%)的特征与岩浆热液成因的钨矿床一致,如南岭石英脉型钨矿矿化蚀变外带富氟(王莉娟等,2012)及胶东邢家山矽卡岩型钨钼矿发现含氟矿物鱼眼石(薛玉山,2014)。该特征进一步说明白钨矿形成与岩浆热液有关。

Tb/Ca-Tb/La图解被认为是判断(含钙)矿物成因类型的有效工具(Möller et al.,1976; 双燕等,2006; Schönerberger et al.,2008; 张东亮等,2012; 赵振华,2016)。矿区内白钨矿数据点主要集中于热液成因区(图10),指示白钨矿为热液成因类型;数据点呈带状向右展布,说明白钨矿可能还存在再次活化作用,这与金矿化阶段中存在酸性淋滤阶段、

白钨矿在富CO₂环境下可再次活化一致(刘英俊等,1984)。

稀土元素配分模式上,香沟钨矿与雪宝顶、盘古山钨矿及寨上金矿及朱溪钨矿白钨矿和宝山钨矿特征相似,总体LREE富集,亏损MREE(除17-XG-9和17-XG-10两件样品外)和HREE。白钨矿稀土元素四重效应较明显,Te_{1,3}平均为1.07,与研究区东部镇安东阳钨矿(位置见图1)成矿岩体黑云母二长花岗岩相似(刘茜,2013),与赵振华等(2016)研究的含矿有色、稀有金属矿化花岗岩的稀土元素四分组效应特征一致。综上,相似类比,香沟钨矿当属岩浆热液成因矿床,成矿物质来源于隐伏岩体。

利用白钨矿La-Ce-Y三角图解(图11)判断香沟钨矿属于石英脉型钨矿,与商洛杨斜石英脉型白钨矿相似(姚肖博等,2018),是深部岩浆热液活动的结果,可类比石英脉型钨矿“五层楼”模式。正如吕

表4 方解石Sm-Nd同位素测试结果(10⁻⁶)

Table 4 Calcite Sm-Nd isotopic composition data from the Xianggou Deposit

序号	样号	单矿物	Sm	Nd	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd±1σ
1	17-XG-1	方解石	1.351	6.325	0.1292	0.511935±0.000003
2	17-XG-2	方解石	0.7031	2.245	0.1895	0.512013±0.000007
3	17-XG-12	方解石	1.335	4.078	0.1981	0.512011±0.000008
4	17-XG-13	方解石	2.373	10.64	0.135	0.511925±0.000008
5	17-XG-23	方解石	2.703	12.79	0.1279	0.51193±0.000004

喜旺等(2017)研究寨上金矿白钨矿认为的那样:白钨矿源于岩浆热液,是“五层楼+地下室”成矿模型中群楼的一部分。

钨元素属于高温元素,成矿多与高分异花岗岩有成因联系(华仁民等,2008;Huang et al.,2014;潘大鹏等,2017;Fei et al.,2018;彭素霞等,2018;向安平,2018)。结合矿区遥感解译环形构造发育特征,岩浆成矿作用大致可以确定。应用白钨矿LREE-MREE-HREE三角图解可揭示钨矿成因及流体演化过程。Song et al.(2014)利用图解研究了鸡头山钨矿取得了较好的效果。

本文统计了朱溪钨矿、盘古山钨矿等国内著名钨矿床成矿岩体及其白钨矿稀土元素数据(数据来源:曾志刚等,1998;叶松等,2001;彭建堂等,2005,2010;熊德信等,2006;刘琰等,2007;任云生等,2010;王晓地等,2010;冯佳睿,2011;于萍,2012;张东亮等,2012;魏宇,2014;方贵聪等,2016;李宁,

2017;刘善宝等,2017;吕喜旺等,2017;文春华等,2017),统计结果表明(图12),白钨矿中REE配分模式完全继承成矿地质体的REE特征,成矿位置与成矿岩体距离越近,白钨矿继承特征越明显,越富集LREE(成矿岩体富集LREE),随着成矿热液迁移,白钨矿中出现弱富集MREE的特征,配分模式复杂化。这是由于随着早期富集HREE元素的矿物(如石榴石)相继晶出,白钨矿逐渐成为热液中的“重矿物”,MREE等相对趋向于白钨矿,因此,某种程度上,可以认为白钨矿稀土元素趋向LREE元素的程度也可以反映与成矿母岩空间距离的接近程度。由朱溪钨矿到滇东南南秧田钨矿随着矿体与岩体距离的增加,稀土元素由LREE向MREE中演化,与此规律大致吻合。

富集LREE和MREE的矿床,如大坪、杨金沟等矿床,尽管在勘查工程揭露范围内虽未发现成矿岩体(或矿源层),但学者仍认为存在深部岩浆活动成矿的可能性(熊德信等,2006;任云生等,2010;王晓地等,2010),如王晓地等(2010)认为后长川钨矿成矿与长城系皋兰群有关,但不能排除深部高分异岩浆岩体成矿的可能。

沃溪、渣滓溪金钨矿、寨上金矿与香沟金钨矿都属于钨多金属型矿床,白钨矿分布形式相似,数据富集LREE和MREE,数据分布范围宽,符合成矿热液远距离运移的规律。现代研究表明,该类型金钨矿成矿过程可能为同一较大成矿事件的不同期次,成矿作

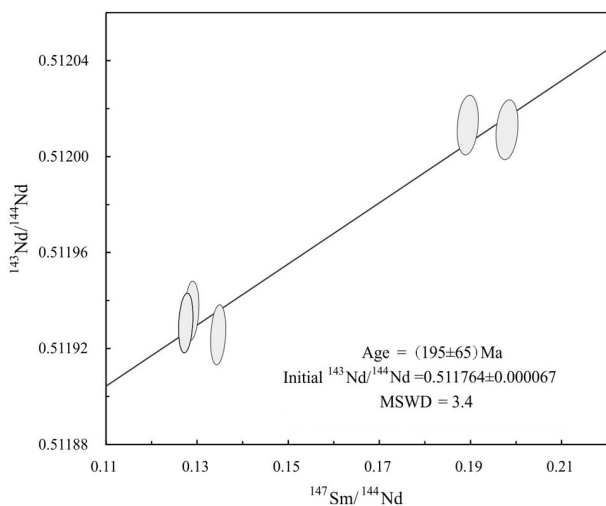


图9 香沟金矿区北矿带钨矿体方解石Sm-Nd同位素等时线图
Fig.9 Sm-Nd isochron age of calcite from the tungsten ore bodies in Xianggou Au-W deposit

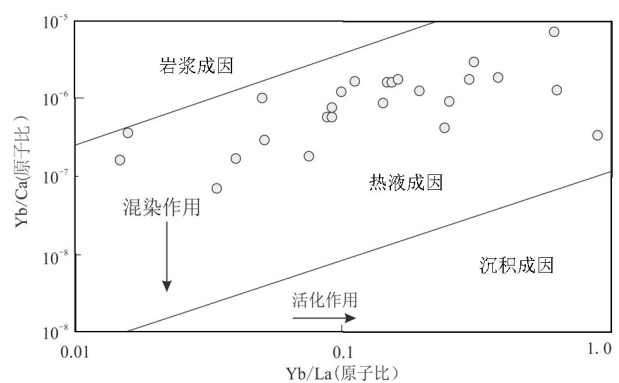


图10 香沟白钨矿Yb/Ca-Yb/La图解
(底图据Möller et al.,1976;Schönenberger et al.,2008;赵振华,2016修改)
Fig.10 Yb/Ca-Yb/La diagram of scheelite from the Xianggou deposit
(base map from Möller et al.,1976;Schönenberger et al.,2008;Zhao Zhenhua ,2016)

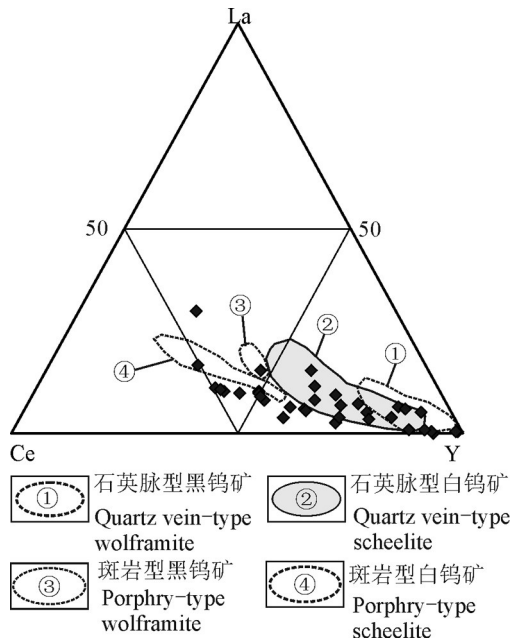


图 11 香沟白钨矿 La-Ce-Y 图解(底图据张玉学等,1990)
Fig.11 La-Ce-Y diagram of scheelite from the Xianggou deposit (base map from Zhang Yuxue et al.,1990)

用中存在不同程度岩浆活动或者成矿作用(彭渤等,2006;吕喜旺等,2017)。因此,整体来看,香沟钨矿成因与岩浆活动有关,但矿床定位位置与成矿岩体距离较远,钨元素可能经历了长距离的迁移。

6.2 成矿时代

前人(彭建堂等,2002;田世洪等,2009;刘协鲁等,2014;王加昇,2015;杨红梅等,2015)已利用共生矿物方解石 Sm-Nd 同位素测年,获得了与地质事实相符的成矿年龄,说明该方法具有可行性。

本次工作利用白钨矿共生方解石,开展 Sm-Nd 同位素测年工作。测试结果为,白钨矿成矿时代为 195 Ma,属印支晚期,初始 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.511764\pm 0.000067$, $\varepsilon_{\text{Nd}}(195\text{ Ma})=-12.1$ 。

本文测试所获成矿年龄晚于徐学义等(2014)利用锆石 U-Pb 法测得板板山碱性花岗岩成岩时代,与刘茜(2013)测定镇安东阳钨矿成矿年龄一致(198±2.7 Ma)。属于山阳—商南金多金属成矿带成矿作用早期,略早于金矿集中成矿时期(240~170 Ma)(胡西顺等,2015)。

6.3 深部岩浆活动

深部隐伏岩体往往在遥感影像中显示为环形构造(李赛赛等,2016)。勘查区内开展的 1:1 万遥感解

译结果显示,在研究区二条沟脑存在一个与岩浆侵入有关的环形构造(图 3),编号为 H₁,为矿区深部隐伏岩体存在的有力佐证。

印支期是南秦岭地区构造-岩浆活动的重要时期,该时期彻底实现了由海盆向大陆造山带的转变,形成南秦岭高镁埃达克质的钙碱性花岗岩带(陈衍景,2010)。花岗质岩浆多沿再次活动的近东西向的深大断裂或次级断裂上升侵位,相继形成东江口岩体(219~209 Ma)、柞水岩体(209~199 Ma)(杨恺等,2009)、曹坪岩体(224.1±1.1 Ma)、沙河湾岩体(212±0.93 Ma)(弓虎军等,2009)、镇安东阳钨矿花岗岩(200±1.9 Ma)(刘茜,2013)。这些深部岩浆活动为区域钨矿成矿提供了充足的成矿物质来源,形成了如镇安东阳钨矿、商洛杨斜钨矿及大蛇沟钨矿等。在这样的构造背景下,研究区深部岩浆侵位至龙头沟背斜深部,成矿物质随岩浆期后热液沿断裂及其次级构造中运移,最终在地表沉淀成矿,形成香沟钨矿体。同时深部的岩浆活动可能为近同期或稍晚期金矿形成提供形成热源及部分成矿流体(刘新伟等,2016)。

7 结 论

通过对香沟勘查区内的白钨矿地球化学特征研究,可以得出以下结论

(1)山阳县香沟—王家坪金钨成矿带(北部成矿带),钨矿成矿物质来源与深部隐伏岩浆活动关系密切的钨矿成矿过程至少可划分为两个矿段,由早阶段韵律环带状的钨矿至晚阶段集合体状的钨矿,白钨矿经历了多次迁移。白钨矿具有自形结晶状和细粒集合体状两种类型,具高 F、相对富集 LREE 元素特征,其稀土配分型式为无 MREE 富集的平坦型,与 Ghaderi 等人划分的白钨矿 II 型稀土配分型式总体类似,成因类型为石英脉型钨矿。

(2)印支期末,南秦岭地区构造-岩浆活动强烈,深部岩浆活动为区域钨矿成矿提供了充足的成矿物质来源,在这样的构造背景下,研究区深部隐伏岩体侵位,其携带的成矿物质随岩浆期后热液沿断裂及其次级构造中运移,最终在地表沉淀成矿,形成香沟钨矿体,成矿年龄为 195 Ma。

致谢: 本文成文过程中受到西安西北有色地质研究院有限公司总经理冯玉怀、党委书记陈文强、

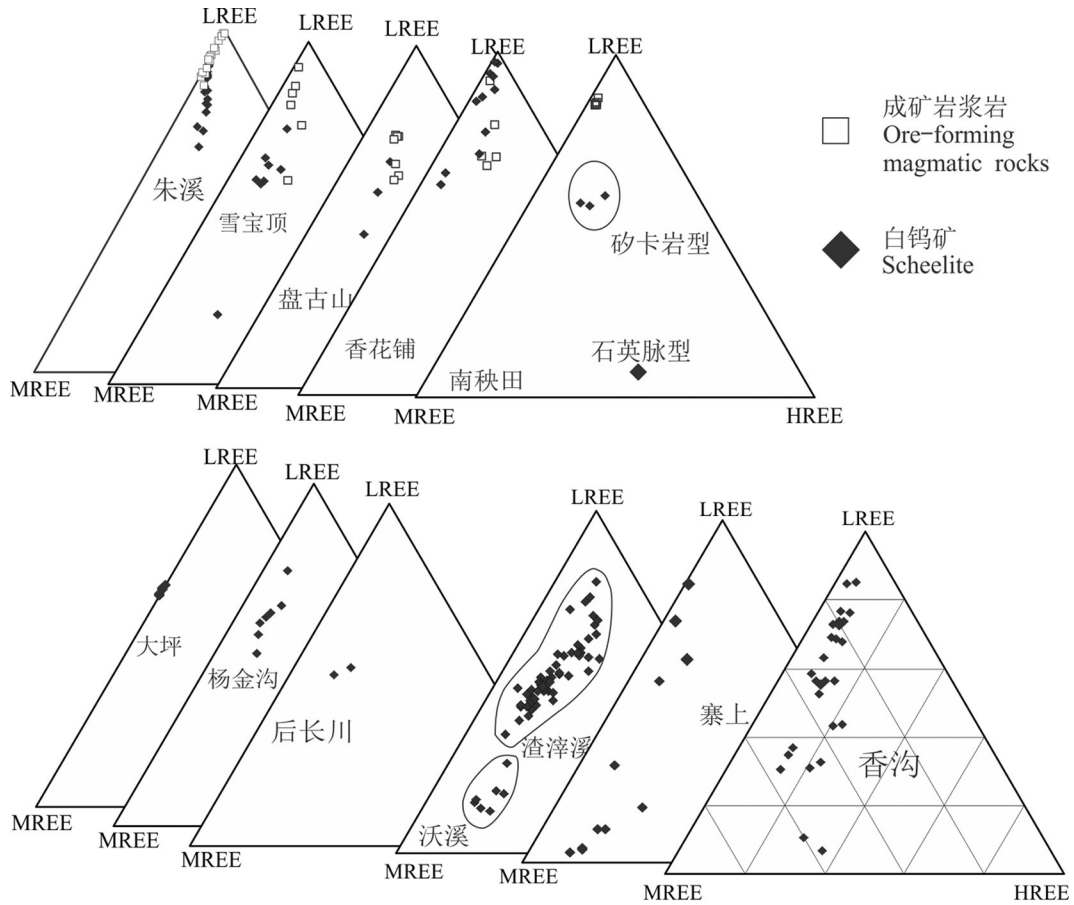


图12 香沟金钨矿矿体与国内主要钨矿床稀土元素对比图

Fig.12 LREE-MREE-HREE ternary diagram of scheelite from Xianggou and other scheelite deposits in China

副总经理张云峰等同志的大力支持;西北大学地质学系张旭在显微岩相学研究方面提供了帮助,西安地质调查中心实验测试中心魏晓燕、周宁超等为样品测试提供了便利;两位匿名审稿人和编辑部王学明老师审阅了全文,提出了建设性意见,在此一并表示感谢。

References

Brugger J, Lahaye Y, Costa S, Lambert D, Bateman R. 2000. Inhomogeneous distribution of REE in scheelite and dynamics of Archaean hydrothermal systems (Mt. Charlotte and Drysdale gold deposits, Western Australia) [J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 139(3): 251-264.

Chen Sijia, Guo Minyi, Ke Hongpei, Lin Xianzhen, Liu Yu. 2015. Component characteristics of scheelite in Nanyangtian, Yunnan Province and Dingjiashan, Fujian Province[J].*Geology of Fujian*, 34(3): 171-180(in Chinese with English abstract).

Chen Yanjing. 2010. Indosinian tectonic setting, magmatism and metallogenesis in Qinling Orogen, Central China[J]. *Geology in*

China, 37(4): 854-865(in Chinese with English abstract).

Fang Guiming, Chen Yuchuan, Chen Zhenghui, Zeng Zailin, Liu Cuihui, Tong Qiuan, Sun Jie, Zhu Guohua. 2016. Petrology and geochemistry of granite in the Pangushan tungsten deposit, South Jiangxi Province[J]. *Geology in China*, 43(5): 1558- 1568(in Chinese with English abstract).

Fei X, Zhang Z, Cheng Z, Santosh M, Jin Z, Wen B, Li Z, Xu L. 2018. Highly differentiated magmas linked with polymetallic mineralization: A case study from the Cuihongshan granitic intrusions, Lesser Xing'an Range, NE China[J]. *Lithos*, 302-303: 158-177.

Feng Jiarui. 2011. The Ore-forming Fluid and Metallogenesis of Nanyangtian Tungsten Deposit in Malipo, Yunnan Province, China[D]. Beijing:Chinese Academy of Geological Sciences(in Chinese with English abstract).

Gao Jusheng, Wang Ruiting, Zhang Fuxin, Qi Yalin, Liang Xiaoyong. 2006. Geology and geochemistry of the Xiajiadian gold deposit in the Cambrian black rock series in the South Qinling[J]. *Geology in China*, 33(6): 1371- 1378(in Chinese with English abstract).

- Ghaderi M, Palin J M, Campbell I H, Sylvester P H. 1999. Rare earth element systematics scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie–Norseman Region, Western Australia[J]. *Economic Geology*, 94(1): 423–438.
- Gong Hujun, Zhu Laimin, Sun Boya, Li Ben, Guo Bo. 2009. Zircon U–Pb ages and Hf isotope characteristics and their geological significance of the Shahewan, Caoping and Zhashui granitic plutons in the South Qinling orogen[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(2): 248–264(in Chinese with English abstract).
- Hu Xishun, Li Jianbin, Liu Xinwei, Wang Chao, Wang Xiangang, Hu Yuanping, Gu Yuming. 2015. Geology, mineralization type and ore prospecting of gold deposit in Zhongcun of shanyang and xianghe of shangnan area[J]. *Geology of Shaanxi*, 33(2): 70–77(in Chinese with English abstract).
- Hua Rengmin, Zhang Wenlan, Li Guanglai, Hu Dongquan, Wang Xudong. 2008. A preliminary study on the features and geologic implication of the accompanying metals in tungsten deposits in the Nanling Region[J]. *Geological Journal of China Universities*, 14(4): 527–538(in Chinese with English abstract).
- Huang L C, Jiang S Y. 2014. Highly fractionated S–type granites from the giant Dahutang tungsten deposit in Jiangnan Orogen, Southeast China: Geochronology, petrogenesis and their relationship with W–mineralization[J]. *Lithos*, 202/203: 207–226.
- Li Ning. 2017. Study on Granite and Mineralization of the Zhuxi W–Cu Deposit, Northeast of Jiangxi Province[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Li Saisai, Feng Zuohai, Fu Wei, Jia Zhiqiang, Long Mingzhou, Liu Wuwen, Peng Zhiyong, Li Yangjin. 2016. Search for hidden rock bodies using geological, geophysical, and geochemical methods: An example from the West Damingshan area of Guangxi Province[J]. *Geology and Exploration*, 52(3): 524–536(in Chinese with English abstract).
- Liang Wenyi. 1996. Study on Enrichment Law of Ore–controlling Factors and Optimization of Prospecting Targets in Gold Deposits in Eastern Shanxi Province[R]. Xi'an: Xi'an Institute of Geology(in Chinese).
- Liu Shanbao, Liu Zhanqin, Wang Chenghui, Wang Denghong, Zhao Zheng, Hu Zhenghua. 2017. Geochemical characteristics of REEs and trace element and Sm–Nd dating of scheelite from the Zhuxi giant tungsten deposit in northeast Jiangxi[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(5): 17–30(in Chinese with English abstract).
- Liu Xian. 2013. The Characteristics and Genes's of the Zhen'an W deposit, Shaanxi Province, China[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing)(in Chinese with English abstract).
- Liu Xielu, Wang Yitian, Hu Qianqing, Wei Ran, Wang Ruiting, Wen Shenwen, Chen Mingshou, Yang Guanghua. 2014. Sm–Nd isotopic dating of carbonate minerals from the Chaima gold deposit in the Fengxian–Taibai ore concentration area, Shaanxi Province and its implications[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(1): 271–280(in Chinese with English abstract).
- Liu Xinwei, Wang Chao, Han Lu, Xue Yushan, Xue Lei, Zhu Lei. 2016. Geological geochemical characteristics and genesis of Wangjiaping Gold Deposit[J]. *Gold Science and Technology*, 24(4): 39–46(in Chinese with English abstract).
- Liu Yan, Deng Jun, Li Chaofeng, Shi Guanghai, Zhen Aili. 2007. Rare earth geochemistry and Sm–Nd isotope dating from Xuebaoding scheelite deposit in Sichuan Province, China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 52(16): 1923–1929(in Chinese).
- Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaoling, Wang Henian, Chu Tongqin, Zhang Jingrong. 1984. *Elemental Geochemistry*[M]. Beijing: Science Press, 242–284(in Chinese with English abstract).
- Lu Yuanfa. 2004. GeoKit—A geochemical toolkit for Microsoft Excel[J]. *Geochimica*, 33(5): 459–464(in Chinese with English abstract).
- Lü Xiwang, Wang Jianzhong, Zheng Weidong, Ma Yongbing. 2017. Genesis and prospecting potential of scheelite in the Zhaishang gold deposit, Minxian County, Gansu Province[J]. *Northwest Geology*, 50(2): 156–166(in Chinese with English abstract).
- Möller P, Parekh P P, Schneider H J. 1976. The application of Tb/Ca–Tb/La abundance ratios to problems of fluor spar genesis[J]. *Mineralium Deposita*, 11(1): 111–116.
- Pan Dapeng, Wang Di, Wang Xiaolei. 2017. Petrogenesis of granites in Shimensi in northwestern Jiangxi Province and its implications for tungsten deposits[J]. *Geology in China*, 44(1): 118–135(in Chinese with English abstract).
- Peng Bo, Robert Frei, Tu Xianglin. 2006. Nd–Sr–Pb isotopic geochemistry of scheelite from the Woxi W–Sb–Au Deposit, Western Hunan implication for sources and evolution of ore–forming fluids[J]. *Acta Geologica Sinica*, 80(4): 561–570(in Chinese with English abstract).
- Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Zhao Junhong, Fu Yazhou, Yuan Shunda. 2005. Rare earth element geochemistry for scheelite from the Woxi Au–Sb–W deposit western Hunan[J]. *Geochimica*, 34(2): 115–122(in Chinese with English abstract).
- Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Zhao Junhong, Lin Yuanxian. 2002. Sm–Nd isotope dating of hydrothermal calcite in tin mine antimony deposit[J]. *Chinese Science Bulletin*, 47(10): 789–792 (in Chinese).
- Peng Jiantang, Zhang Dongliang, Hu Ruizhong, Wu Mengjun, Liu Xiaoming, Qi Liang, Yu Youguang. 2010. Inhomogeneous distribution of rare earth elements in scheelite from the Zhaxizi W–Sb Deposit, Western Hunan and its geological implications[J]. *Geological Review*, 56(6): 810–819(in Chinese with English abstract).
- Peng Suxia, Li Yong, Chen Junlu, Chen Xiangyang, Bai Jianke. 2018. The first discovery of medium–sized scheelite deposit in the Altay Region of Xinjiang[J]. *Geology in China*, 44(4): 781–792(in

- Chinese).
- Raju P V S, Hart C J R, Sangurmath P. 2016. Scheelite geochemical signatures by LA-ICP-MS and potential for rare earth elements from Hutti Gold Mines and fingerprinting ore deposits[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 114(1): 220-227.
- Ren Yunsheng, Zhao Hualei, Lei En, Wang Hui, Ju Nan, Wu Changzhi. 2010. Trace element and rare earth element geochemistry of the scheelite and ore genesis of the Yangjingou of the Yangjingou large scheelite deposit in Yanbian area, northeastern China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 26(12): 3720-3726(in Chinese with English abstract).
- Rudnick R L, Gao S. 2003. Composition of the continental crust[C]// Heinrich D H, Karl K T(eds.). *Treatise on Geochemistry*. Oxford: Pergamon, 1-64.
- Schönerberger J, Köhler J, Markl G. 2008. REE systematics of fluorides, calcite and siderite in peralkaline plutonic rocks from the Gardar Province, South Greenland[J]. *Chemical Geology*, 247: 16-35.
- Shuang Yan, Bi Xianwu, Hu Ruizhong, Peng Jiantang, Li Zhaoli, Li Xiaomin, Yuan Shunda, Qi Youqiang. 2006. Ree geochemistry of hydrothermal calcite from tin polymetallic deposit and its indication of source of hydrothermal ore-forming fluid[J]. *J. Mineral. Petrol.*, 26(2): 57-65(in Chinese with English abstract).
- Song G, Qin K, Li G, Evans N J, Chen L. 2014. Scheelite elemental and isotopic signatures: Implications for the genesis of skarn-type W-Mo deposits in the Chizhou Area, Anhui Province, Eastern China[J]. *American Mineralogist*, 99(2/3): 303-317.
- Song Guoxue, Qin Kezhang, Li Guangming, Evans N J, Chen Lei. 2014. Scheelite elemental and isotopic signatures: Implications for the genesis of skarn-type W-Mo deposits in the Chizhou Area, Anhui Province, Eastern China[J]. *American Mineralogist*, 99(2/3): 303-317.
- Sun S S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. *Geological Society, London, Special Publications.*, 42(1): 313-345.
- Tian Shihong, Yang Zhusen, Hou Zengqian, Liu Yingchao, Gao Yanguang, Wang Zhaoin, Sun Yucai, Xue Wanwen, Lu Haifeng, Wang Fuchun, Su Yuanna, Li Zhenzhen, Wang Yingxi, Zhang Yubao, Zhu Tian, Yu Changdie, Yu Yushuai. 2009. Rb-Sr and Sm-Nd isochron ages Dongmohazhua and Mohailaheng Pb-Zn ore deposit in Yushu area, southern Qinghai and their geological implications[J]. *Mineral Deposits*, 28(6): 747-758(in Chinese with English abstract).
- Voicu G, Bardoux M, Stevenson R, JeÅbrak M. 2000. Nd and Sr isotope study of hydrothermal scheelite and host rocks at Omai, Guiana Shield: Implications for ore fluid source and flow path during the formation of orogenic gold deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 35(1): 302-314.
- Wang Jiasheng, Wen Hanjie. 2015. Sm-Nd dating of hydrothermal calcites from Jiaoli-Lae Mercury Deposit, Guizhou Province[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 45(5): 1384-1393(in Chinese with English abstract).
- Wang Lijuan, Wang Jingbin, Wang Yuwang, Wang Junsheng, Liao Zhen. 2012. Geology and ore-forming fluids study on quartz vein type tungsten deposits in southern mountain area, China[J]. *Mineral Exploration*, 3(3): 281-286(in Chinese with English abstract).
- Wang Xiaodi, Wang Xiongwu, Sun Chuanmin. 2010. Ree geochemistry of scheelite and Sm-Nd dating for the Houchangchuan Scheelite Deposit in Gansu[J]. *J. Mineral. Petrol.*, 30(1): 64-68(in Chinese with English abstract).
- Weiyu. 2014. *The Mineral Characteristics and Metallogenic Mechanism of Scheelite in the Zhaishang Gold Deposit in the Western Qinling Orogenic Belt*[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing)(in Chinese with English abstract).
- Wen Chuanhua, Shao Yunjun, Huang Gefei, Luo Xiaoya, Li Shengmiao. 2017. Geochemical features of Jianfengling rare metal granite in Hunan Province[J]. *Mineral Deposits*, 36(4): 879-892(in Chinese with English abstract).
- Wu Fafu, Wang Zongqi, Wang Tao, Yan Zhen, Chen Lei. 2012. SHRIMP zircons U-Pb ages and geochemical characteristics of the Banbanshan K-Feldspar granite in Shanyang, Southern Qinling Orogenic Belt[J]. *J. Mineral. Petrol.*, 32(2): 63-73(in Chinese with English abstract).
- Wu Fafu. 2013. *Study on Magmatic rocks and their Metallogenic Tectonic Environment in Shanyang-Lianshui Area, Central Qinling Mountains*[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences(in Chinese with English abstract).
- Xiang Anping, Chen Yuchuan, She Hongquan, Li Guangming, Li Yingxu. 2018. Chronology and geochemical characteristics of granite in Weilianhe of Inner Mongolia and its geological significance[J]. *Geology in China*, 45(5): 963-976(in Chinese with English abstract).
- Xiong Dexin, Sun Xiaoming, Shi Guiyun, Wang Shengwei, Gao Jianfeng, Xue Ting. 2006. Trace elements, rare earth elements and Nd-Sr isotopic composition in scheelites and their implications in Daping gold mine in Yunnan Province, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 22(3): 733-741(in Chinese with English abstract).
- Xu Xueyi, Chen Juanlu, Zhang Erpeng, Li Zhipei, Li Ping, Li Ting, Wang Hongliang. 2014. *Geology map description of Qinlin Orogen and its Adjacent Area(scale 1:500000)*[M]. Xi'an: Xi'an Map Press, 1-44(in Chinese).
- Xue Yushan. 2014. *Geology, Geochemistry and Genesis Study on Xingjiashan W-Mo Deposit in Jiaodong Mesozoic Metallogenic Area, China*[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing)(in Chinese with English abstract).
- Yan Guoqiang, Ding Jun, Huang Yong, Li Guangming, Dai Jie,

- Wang Xinxin, Bai Jingguo. 2015. Geochemical characteristics of rare earth elements and trace elements in the Nuri scheelite deposit, Tibet, China—indications for ore-forming fluid and deposit genesis[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 35(1): 87–93(in Chinese with English abstract).
- Yang Hongmei, Liu Chongpeng, Duan Ruichun, Gu Xiaomin, Lu Shansong, Tan Juanjuan, Cai Yingxiong, Zhang Ligu, Qiu Xiaofei. 2015. Rb–Sr and Sm–Nd isochron ages of Bokouchang Pb–Zn deposit in Tongren, Guizhou Province and their geological implication[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 39(5): 855–865(in Chinese with English abstract).
- Yang Kai, Liu Shuwen, Li Qiugen, Wang Zongqi, Han Yigui, Wu Fenghui, Zhang Fan. 2009. LA–ICP–MS zircon U–Pb geochronology and geological signification of Zhashui granitoids and dongjiangkou granitoids from Qinling, Central China[J]. *Acta Scientiarum Naturalium, Universitatis Pekinensis*, 45(5): 841–847 (in Chinese with English abstract).
- Yao Xiaobo, Yang Zhijun, Qin Zhen. 2018. A tentative analysis on the geological characteristics and ore-controlling factors of the Yangxie tungsten deposit in Shangzhou Area, Shaanxi Province[J]. *Gansu Metallurgy*, 40(3): 59–62(in Chinese with English abstract).
- Ye Song, Qi Lijian, Luo Yongan, Zhou Kaichan, Pei Jingcheng. 2001. Relationship between the rare-metal contained granitic intrusions and beryl mineralization in Pingwu, Sichuan, China[J]. *Geological Science and Technology Information*, 20(2): 65–70(in Chinese with English abstract).
- Yu Ping. 2012. The Research on the Mineralogical Characteristics of Tungsten Deposit in Pangushan, Jiangxi Province [D]. Xi'an: Chang'an University(in Chinese with English abstract).
- Zeng Zhigang, Li Chsoyang, Liu Yuping, Tu Guangzhi. 1998. Re Geochemistry of Scheelite of two Genetic types from nanyangtian, southeastern Yunnan[J]. *Geology–Geochemistry*, 26(2): 34–38(in Chinese with English abstract).
- Zhang Dehui, Zhao Lunshan. 2013. *Geochemistry*[M]. Beijing: Science Press, 124–128(in Chinese).
- Zhang Dongliang, Peng Jiantang, Fu Yazhou, Peng Guangxiong. 2012. Rare-earth element geochemistry in Ca-bearing minerals from the Xianghuapu tungsten deposit, Hunan Province, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(1): 65–74(in Chinese with English abstract).
- Zhang Yuxue, Liu Yimao, Gao Sideng, He Qiguang. 1990. REE geochemical characteristics of tungsten minerals as a discriminant indicator of the genetic types of ore deposits[J]. *Geochimica*, (1): 11–20(in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhenhua. 2016. *Trace Element Geochemistry(Second Edition)* [M]. Beijing: Science Press, 74–242(in Chinese with English abstract).
- Zhen Weijun, Liu Xinhui, Chen Caihua, Zhang Yiyu. 2010. Geological characteristics and prospecting marks of tungsten deposit in Zhaizhang gold–tungsten deposit, Minxian County, Gansu Province[J]. *Northwestern Geology*, 43(3): 85–92(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 曾志刚, 李朝阳, 刘玉平, 涂光炽. 1998. 滇东南南秧田两种不同成因类型白钨矿的稀土元素地球化学特征[J]. *地质地球化学*, 26(2): 34–38.
- 陈思佳, 郭敏毅, 柯鸿沛, 林宪波, 刘羽. 2015. 云南山秧田与福建丁家山白钨矿成分特征对比研究[J]. *福建地质*, 34(3): 171–180.
- 陈衍景. 2010. 秦岭印支期构造背景、岩浆活动及成矿作用[J]. *中国地质*, 37(4): 854–865.
- 方贵聪, 陈毓川, 陈正辉, 曾载淋, 刘翠辉, 童啓荃, 孙杰, 朱国华. 2016. 赣南盘古山钨矿隐伏花岗岩体岩石学与地球化学特征[J]. *中国地质*, 43(5): 1558–1568.
- 冯佳睿. 2011. 云南麻栗坡南秧田钨矿床成矿流体特征与成矿作用[D].北京: 中国地质科学院.
- 高菊生, 王瑞廷, 张复新, 齐亚林, 梁小勇. 2006. 南秦岭寒武系黑色岩系中夏家店金矿床地质地球化学特征[J]. *中国地质*, 33(6): 1371–1378.
- 弓虎军, 朱赖民, 孙博亚, 李彝, 郭波. 2009. 南秦岭沙河湾、曹坪和柞水岩体锆石U–Pb年龄、Hf同位素特征及其地质意义[J]. *岩石学报*, 25(2): 248–264.
- 胡西顺, 李建斌, 刘新伟, 汪超, 王向阳, 胡远平, 谷玉明. 2015. 山阳中村—商南湘河一带金矿成矿地质背景、矿床类型与找矿方向[J]. *陕西地质*, 33(2): 70–77.
- 华仁民, 张文兰, 李光来, 胡东泉, 王旭东. 2008. 南岭地区钨矿共生(伴)生金属特征及其地质意义初探[J]. *高校地质学报*, 14(4): 527–538.
- 李宁. 2017. 赣东北朱溪钨铜矿区中生代花岗岩与成矿研究[D].北京: 中国地质大学(北京).
- 李赛赛, 冯佐, 付伟, 贾志强, 龙明周, 刘武文, 彭志勇, 李扬进. 2016. 地物化综合方法寻找隐伏岩体——以广西南大明山隐伏岩体的发现为例[J]. *地质与勘探*, 53(3): 524–536.
- 梁文艺. 陕西山阳东部金矿控矿因素富集规律及找矿靶区优选研究[R]. 陕西, 西安地质学院. 1996.
- 刘茜. 2013. 陕西镇安钨矿床特征及成因研究[D].北京: 中国地质大学(北京).
- 刘善宝, 刘战庆, 王成辉, 王登红, 赵正, 胡正华. 2017. 赣东北朱溪超大型钨矿床中白钨矿的稀土、微量元素地球化学特征及其Sm–Nd定年[J]. *地学前缘*, 24(05): 17–30.
- 刘协鲁, 王义天, 胡乔青, 魏然, 王瑞廷, 温深文, 陈明寿, 杨光华. 2014. 陕西省凤太矿集区柴蚂金矿床碳酸盐矿物的Sm–Nd同位素测年及意义[J]. *岩石学报*, 30(1): 271–280.
- 刘新伟, 汪超, 韩璐, 薛玉山, 薛磊, 朱磊. 2016. 王家坪金矿床地质地球化学特征及成因探讨[J]. *黄金科学技术*, 24(4): 39–46.
- 刘琰, 邓军, 李潮峰, 施光海, 郑爱力. 2007. 四川雪宝顶白钨矿稀土

- 地球化学与Sm-Nd同位素定年[J]. 科学通报, 52(16): 1923-1929.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 242-284.
- 路远发. 2004. GeoKit: 一个用VBA构建的地球化学工具软件包[J]. 地球化学, 33(5): 459-464.
- 吕喜旺, 王建中, 郑卫军, 马永兵. 2017. 甘肃省岷县寨上金矿床白钨矿成因及其找矿潜力[J]. 西北地质, 50(2): 156-166.
- 潘大鹏, 王迪, 王孝磊. 2017. 赣西北大湖塘石门寺钨矿区花岗岩的成因及其对钨矿的指示意义[J]. 中国地质, 44(1): 118-135.
- 彭渤, Robert, FREI, 涂湘林. 2006. 湘西沃溪W-Sb-Au矿床白钨矿Nd-Sr-Pb同位素对成矿流体的示踪[J]. 地质学报, 80(4): 561-570.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 符亚洲, 袁顺达. 2005. 湘西沃溪金锡钨矿床中白钨矿的稀土元素地球化学[J]. 地球化学, 34(2): 115-122.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 林源贤. 2002. 锡矿山锡矿床热液方解石的Sm-Nd同位素定年[J]. 科学通报, 47(10): 789-792.
- 彭建堂, 张东亮, 胡瑞忠, 吴梦君, 柳小明, 漆亮, 虞有光. 2010. 湘西渣滓溪钨锡矿床白钨矿中稀土元素的不均匀分布及其地质意义[J]. 地质论评, 56(6): 810-819.
- 彭素霞, 李永, 陈隽璐, 陈向阳, 白建科. 2018. 阿尔泰成矿带首次发现中型白钨矿床[J]. 中国地质, 45(5): 1080-1081.
- 任云生, 赵华雷, 雷恩, 王辉, 鞠楠, 吴昌志. 2010. 延边杨金沟大型钨矿床白钨矿的微量和稀土元素地球化学特征与矿床成因[J]. 岩石学报, 26(12): 3720-3726.
- 双燕, 毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 李兆丽, 李晓敏, 袁顺达, 齐有强. 2006. 芙蓉锡矿方解石稀土元素地球化学特征及其对成矿流体来源的指示[J]. 矿物岩石, 26(2): 57-65.
- 田世洪, 杨竹森, 侯增谦, 刘英超, 高延光, 王召林, 宋玉财, 薛万文, 鲁海峰, 王富春, 苏媛娜, 李真真, 王银喜, 张玉宝, 朱田, 俞长捷, 于玉帅. 2009. 玉树地区东莫扎抓和莫海拉亨铅锌矿床Rb-Sr和Sm-Nd等时线年龄及其地质意义[J]. 矿床地质, 28(6): 747-758.
- 王加昇, 温汉捷. 2015. 贵州交梨—拉峨汞矿床方解石Sm-Nd同位素年代学[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 45(5): 1384-1393.
- 王莉娟, 王京彬, 王玉往, 王军升, 廖震. 2012. 南岭地区石英大脉型钨矿地质及成矿流体[J]. 矿产勘查, 3(3): 281-286.
- 王晓地, 汪雄武, 孙传敏. 2010. 甘肃后长川钨矿白钨矿Sm-Nd定年及稀土元素地球化学[J]. 矿物岩石, 30(1): 64-68.
- 魏宇. 2014. 西秦岭寨上金矿床白钨矿特征与形成机理[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 文春华, 邵拥军, 黄革非, 罗小亚, 李胜苗. 2017. 湖南尖峰岭稀有金属花岗岩地球化学特征及成矿作用[J]. 矿床地质, 36(4): 879-892.
- 吴发富, 王宗起, 王涛, 闫臻, 陈雷. 2012. 南秦岭山阳板板山钾长花岗岩体SHRIMP锆石U-Pb年龄与地球化学特征[J]. 矿物岩石, 32(2): 63-73.
- 吴发富. 2013. 中秦岭山阳一柞水地区岩浆岩及其成矿构造环境研究[D]. 北京: 中国地质科学院.
- 向安平, 陈毓川, 余宏全, 李光明, 李应栩. 2018. 内蒙古苇莲河石英脉型黑钨矿赋花岗岩成岩时代、地球化学特征及其地质意义[J]. 中国地质, 45(5): 963-976.
- 熊德信, 孙晓明, 石贵勇, 王生伟, 高剑锋, 薛婷. 2006. 云南大坪金矿白钨矿微量元素、稀土元素和Sr-Nd同位素组成特征及其意义[J]. 岩石学报, 22(3): 733-741.
- 徐学义, 陈隽璐, 张二朋, 李智佩, 李平, 李婷, 王洪亮. 2014. 1:500000秦岭及邻区地质图说明书[M]. 西安: 西安地图出版社, 1-44.
- 薛玉山. 2014. 胶东邢家山大型钨钼矿地质地球化学特征及成因研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 闫国强, 丁俊, 黄勇, 李光明, 戴婕, 王欣欣, 白景国. 2015. 西藏努日白钨矿床微量和稀土元素地球化学特征——对成矿流体与矿床成因的指示[J]. 矿物学报, 35(1): 87-93.
- 杨红梅, 刘重芑, 段瑞春, 顾晓敏, 卢山松, 谭娟娟, 蔡应雄, 张利国, 邱啸飞. 2015. 贵州铜仁卜口场铅锌矿床Rb-Sr与Sm-Nd同位素年龄及其地质意义[J]. 大地构造与成矿学, 39(5): 855-865.
- 杨恺, 刘树文, 李秋根, 王宗起, 韩以贵, 吴峰辉, 张帆. 2009. 秦岭柞水岩体和东江口岩体的锆石U-Pb年代学及其意义[J]. 北京大学学报(自然科学版), 45(5): 841-847.
- 姚肖博, 杨志军, 秦臻. 2018. 陕西商州杨斜钨矿地质特征及控矿因素浅析[J]. 甘肃冶金, 40(3): 59-62.
- 叶松, 元利剑, 罗永安, 周开灿, 裴景成. 2001. 四川平武稀有金属花岗岩与绿柱石的成矿属性[J]. 地质科技情报, 20(2): 65-70.
- 于萍. 2012. 江西盘古山钨矿矿物学特征研究[D]. 西安: 长安大学.
- 张德会, 赵伦山. 2013. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 124-128.
- 张东亮, 彭建堂, 符亚洲, 彭光雄. 2012. 湖南香花铺钨矿床含钙矿物的稀土元素地球化学[J]. 岩石学报, 28(1): 65-74.
- 张玉学, 刘义茂, 高思登, 何其光. 1990. 钨矿物的稀土地球化学特征——矿床成因类型的判别标志[J]. 地球化学, (1): 11-20.
- 赵振华. 2016. 微量元素地球化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 74-242.
- 郑卫军, 刘新会, 陈彩华, 张益星. 2010. 甘肃岷县寨上金钨矿床中钨矿特征及找矿标志[J]. 西北地质, 43(3): 85-92.